

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
VALÉRY PSYCHÉ

MISE EN ÉVIDENCE DE L'ANISOTROPIE D'UN SUBSTRAT
PAR L'ANALYSE DES FONCTIONS DE
DISTRIBUTION RADIALES
(Cas de l'Au sur (100)BrCs)

NOVEMBRE 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mes parents Fernand et George Psyché pour leur soutien moral et financier, ainsi que mes soeurs et mes proches. Un remerciement particulier mon fiancé à Sean Collis, pour m'avoir soutenu dans les moments difficiles.

Je transmets mes très sincères remerciements à mon directeur de recherche, Jean-Claude Zanghi, professeur et directeur des études avancées du département de physique de l'Université du Québec à Montréal, pour sa disponibilité, son appui et sa gentillesse à mon égard.

Enfin, mes remerciements vont au professeur Chérif Hamzaoui pour son encouragement, ainsi qu'à Éva Monteiro pour son aide et Jean Chevalier avec qui j'ai eu bien du plaisir à travailler sur l'enceinte à ultravide du département. Ces derniers étant tous deux techniciens au département de physique.

RÉSUMÉ

Notre problématique est l'analyse du comportement d'une cinétique de coalescence d'une couche mince dans la fabrication d'un composant électronique. Ce type de recherche doit permettre de mettre en évidence les anomalies rencontrées lors de la constitution d'un circuit à transfert de charges. Le programme de recherche consiste donc à faire une analyse statistique des étapes de la croissance d'une couche mince.

Le premier objectif de ce mémoire consiste à présenter le domaine de recherche afin de mettre en évidence l'intérêt de notre étude sur les fonctions de distribution radiales. Une attention particulière sera portée aux différents modes de croissance épitaxique et à leurs propriétés, ainsi qu'à la structure des composants étudiés.

Le deuxième objectif vise à présenter le montage expérimental et les expériences faites à partir du système dépôt/substrat. On explique comment faire pour obtenir une fonction de distribution radiale (FDR) pour chaque dépôt d'or (Au) sur un plan de clivage (100) de bromure de césium ((100) $BrCs$), dans les cas isotropes et anisotropes.

Le troisième objectif se résume à la théorie qui nous intéresse sur la FDR : on aborde la théorie menant à une définition acceptable de la FDR , qui passe par la compréhension du rôle de la fonction de corrélation dont elle est issue.

Le quatrième objectif expose l'analyse numérique des FDR . La FDR et le potentiel régnant entre cristallites (PIC) d' Au sont liés par les équations de Born-Green-Yvon (BGY). Cette analyse numérique des FDR est nécessaire pour déterminer ce PIC qui nous donnera toute l'information désirée sur le matériau étudié. Les équations de BGY sont mises en mode de programmation au moyen d'un système d'exploitation de données.

Le cinquième et dernier objectif se borne à l'analyse et l'interprétation des résultats. On analyse le PIC tiré de chaque fonction de distribution radiale ainsi que les paramètres qui en dépendent tels que la force intercristallite (FIC), la barrière d'activation (BA), le facteur d'efficacité (FE). Une attention particulière sera portée à l'analyse des discordances paramétriques qui sont liées à l'anisotropie du système.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
LISTE DES FIGURES	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS	x
LISTE DES SYMBOLES	xiii
INTRODUCTION	1
1 CROISSANCE ÉPITAXIQUE	7
1.1 Considérations thermodynamiques	8
1.1.1 Définition du système étudié	9
1.1.2 Terminologie et relations thermodynamiques	9
1.2 Mise en évidence des différents modes de croissance	10
1.3 Modes de croissance épitaxique	13
1.3.1 Mode de Frank-Van der Merve (<i>FM</i>)	13
1.3.2 Mode de Volmer-Weber (<i>VW</i>)	15
1.3.3 Mode de Stranski-Krastanov (<i>SK</i>)	16
2 FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DANS LE DO-	
MAINE EXPÉRIMENTAL	18

2.1	Détermination de $g(R)$ par la méthode expérimentale	19
2.1.1	La technique de la réplique de transfert	20
2.2	Étude de la micrographie par histogrammes	22
2.2.1	Histogramme de taille	22
2.2.2	Histogramme des distances intercrystallites ou comment construire une fonction de distribution radiale	22
3	ÉQUATIONS DE BASE MENANT À LA FONCTION DE DIS- TRIBUTION RADIALE D'UN POINT DE VUE THÉORIQUE	29
3.1	Notion de physique statistique dans le cas d'un dépôt discontinu .	29
3.2	De la fonction de corrélation à la fonction de distribution radiale .	31
3.3	Représentation physique de la fonction de distribution radiale . .	32
4	ANALYSE NUMÉRIQUE DES FONCTIONS DE DISTRIBU- TION RADIALES	34
4.1	Équation de Born, Green et Yvon	34
4.2	Description de la méthode d'analyse	36
4.2.1	Évaluation de K_{BGY}	36
4.2.2	Évaluation de la boucle itérative I_{BGY} - potentiel $u(R)$. .	37
4.3	Interpolation de la fonction de distribution radiale	38
4.3.1	Description des outils nécessaires à la procédure d'interpolation	39
4.3.2	Interpolation linéaire	39
4.3.3	Interpolation non linéaire	39
4.3.4	Ordre d'interpolation	40
4.3.5	Conclusion	40

5	RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS	42
5.1	Présentation des données expérimentales	42
5.2	Discussion	43
5.3	Fonction de distribution radiale	45
5.4	Potentiel d'interaction entre cristallites $u(R)$	48
5.4.1	Discussion	50
5.5	Force d'interaction	53
5.5.1	Discussion	55
5.6	Barrière d'activation et facteur de réussite à l'acte de coalescence	56
5.7	Structure de l'interface (111) <i>Au</i> sur (100) <i>BrCs</i>	58
5.7.1	Dislocations interfaciales	58
5.7.2	Images de Moiré	59
5.7.3	Interfaces (111) <i>Au</i> /(100) <i>BrCs</i>	59
A	REPRÉSENTATION PHYSIQUE DE LA FONCTION $g(R)$: DÉTAIL DES ÉQUATIONS	67
B	ENCEINTE ULTRAVIDE	69
C	TABLEAU	71
D	PROGRAMMES ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DANS LE CADRE D'UNE INTERPOLATION NON LINÉAIRE	73
E	MODIFICATIONS APPORTÉES À LA FONCTION DE DISTRIBUTION AU NIVEAU DU PREMIER POINT D'INFLEXION	84
E.1	Détermination du premier point d'inflexion	84

E.1.1	Étape 1	84
E.1.2	Étape 2	85
E.1.3	Étape 3	85
E.2	Détermination de l'ordonnée $g(r_{I1})$ du premier point d'inflexion .	85
E.2.1	Étape 1	86
E.2.2	Étape 2	86
E.2.3	Étape 3	86
E.3	Calcul de la pente au niveau du premier point d'inflexion	86
E.3.1	Étape 1	87
E.3.2	Étape 2	87
E.3.3	Étape 3	87
E.3.4	Étape 4	87
E.4	Programme	89

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

1.1	Formes d'équilibre d'un dépôt A sur un substrat B en fonction de l'adhésion β de A sur B	9
1.2	Variation de l'énergie d'interaction $\phi_{AB}(i)$ entre un atome de la i^{eme} couche avec les couches sous-jacentes.	12
1.3	Isothermes de mouillage correspondant à la croissance Frank-Van der Merve (Xe sur graphite) d'après Thomy et <i>al.</i> (1972). μ est le potentiel chimique et θ la masse de Xe adsorbée.	14
1.4	Croissance Volmer-Weber (Pb sur <i>graphique</i>). Le diamètre des gouttes est de l'ordre de $5\ \mu m$ cliché de Heyraud J.C. et de Métois J.J. (1978).	15
1.5	Croissance Stranski-Krastanov (Pb sur $(111)Ge$). Le diamètre des bulles est de l'ordre de $5\ \mu m$ cliché de Heyraud J.C. et de Métois J.J. (1978).	16
1.6	Topologies d'équilibre des dépôts. Tirée d'un article de Kern R. et <i>al.</i> (1979).	17
2.1	Montage expérimental pour réaliser des distributions spatiales de cristallites.(1) Cellule de Knudsen, (2) rail de cuivre sur lequel les cristaux sont refroidis avant évaporation du carbone, (3) système de rotation des cristaux, (4) jauge ionique, (5) cliveur mécanique, (6) four de recuit, (7) serpentín d'air liquide.	21
2.2	Plan (001) d'un système cubique simple	24
2.3	Courbes de potentiel $u(R)$ établies pour une distance d'équilibre : a) correspondant à la direction Ox et Oy ; b) correspondant à la direction OA de la figure 2.2.	24
2.4	Mesure des distances intercristallites (cas isotrope).	25
2.5	Mesure des distances intercristallites à l'intérieur d'un cadran (cas anisotrope).	28

4.1	Variables s , r et R en coordonnées polaires.	35
4.2	Positions possibles du troisième cristallite par rapport la paire 1,2.	36
4.3	Distance limite entre deux cristallites.	37
5.1	Plan d'accrolement (111)Au.	43
5.2	Rosette de frittage dûe aux champs de déformation (vue de dessus).	44
5.3	Rosette de frittage dûe aux champs de déformation (vue transversale)	44
5.4	Fonctions de distribution radiales $g_1, g_2, g_3, g_4, g_5, g_6, g_7$ et g_8 , pour $x=R/\langle d \rangle$, variant de 1.01 à 1.4.	46
5.5	Fonctions de distribution radiales $g_1, g_2, g_3, g_4, g_5, g_6, g_7$ et g_8 , pour x variant de 1.4 à 2.2.	47
5.6	Fonctions de distribution radiales $g_1, g_2, g_3, g_4, g_5, g_6, g_7$ et g_8 , pour x variant de 2.2 à 3.3	47
5.7	Potentiels d'interaction entre paires obtenus à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 5.4 en fonction de x ($1 \leq x \leq 1.4$).	48
5.8	Potentiels d'interaction entre paires obtenus à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 5.5 en fonction de x ($1.4 \leq x \leq 1.9$).	49
5.9	Potentiels d'interaction entre paires obtenus à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 5.6 en fonction de x ($2 \leq x \leq 3.1$).	49
5.10	La courbe en pointillé montre l'énergie potentielle $u(R)$ intercristallite où la composante attractive est présente.	52
5.11	Force d'interaction entre paire de cristallites correspondant aux potentiels de la figure 5.7 en fonction de R en \AA	54
5.12	Force d'interaction entre paire de cristallites correspondant aux potentiels de la figure 5.8 en fonction de R en \AA	54
5.13	Force d'interaction entre paire de cristallites correspondant aux potentiels de la figure 5.9 en fonction de R en \AA	55
5.14	Dispositions atomiques respectivement dans les plans (100)BrCs a), et (111)Au b).	60

5.15	Plan de clivage (100) <i>BrCs</i> du substrat avec les "paramètres de maille" a' dans des directions différentes.	61
5.16	Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ sont parallèles.	63
5.17	Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 45°	63
5.18	Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 26.57°	64
5.19	Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 18.43°	64
5.20	Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 33.69°	64
5.21	Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 14.04°	65
5.22	Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 11.31°	65
5.23	Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 9.46°	65

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Différents modes de croissance épitaxique	13
5.1	Fonctions de distribution radiales en fonction de la direction cristalline.	46
5.2	Valeur de $\frac{u_{max}}{kT}$ pour $x = 1.01$, de $\frac{u_{min}}{kT}$ et de l'abscisse de $\frac{u_{min}}{kT}$ en valeur normalisée ($x_{u_{min}}$), puis en angström ($r_{u_{min}}$).	50
5.3	Composantes des potentiels $u(R)$ en fonction de leur orientation et de leur paramètre de maille respectifs.	52
5.4	Barrière d'activation et facteur d'efficacité en fonction de leur orientation d'approche et de leur fonction de distribution respectives.	57
5.5	Paramètres de "maille" a' , directions cristallines $[hkl]$ et misfit M pour le couple $Au / BrCs$ en fonction de leur orientation.	61

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Symbole

<i>Ag</i>	Argent
<i>Al</i>	Aluminium
<i>Au</i>	Or
<i>Br⁻</i>	Ion brome
<i>BrCs</i>	Bromure de césium
<i>BA</i>	Barrière d'activation
<i>BGY</i>	Born-Green-Yvon
<i>Co</i>	Cobalt
<i>Cu</i>	Cuivre
<i>Cl⁻</i>	Ion chlore
<i>Cs⁺</i>	Ion césium
<i>ClCs</i>	Chlorure de césium
<i>ClK</i>	Chlorure de potassium
<i>CLi</i>	Chlorure de lithium
<i>c.c</i>	Cubique centré
<i>c.f.c</i>	Cubique à faces centrées
<i>Fe</i>	Fer
<i>FDR</i>	Fonction de distribution radiale
<i>FE</i>	Facteur d'efficacité
<i>FIC</i>	Force intercrystallite
<i>FIM</i>	Field ion microscope
<i>FM</i>	Frank-Van der Merve
<i>FLi</i>	Fluorure de lithium
<i>IK</i>	Iodure de potassium
<i>Mo</i>	Molybdène
<i>NaCl</i>	Chlorure de sodium
<i>Ni</i>	Nickel

PIC	Potentiel intercrystallites
SK	Stranski-Krastanov
VM	Volmer-Weber
$(100)BrCs$	Plan de clivage (100) du $BrCs$
$(111)Au$	Plan d'accolement des cristallites d'Au sur $(100)BrCs$

LISTE DES SYMBOLES

Symbole		Unité
\AA	Angström	$10^{-10}m$
a	Constante	—
$^{\circ}C$	Degré Celsius	—
$C^{(n)}$	Fonction de corrélation	—
c	Constante	—
d	Diamètre des cristallites	\AA
$\langle d \rangle$	Diamètre moyen des cristallites	\AA
$f(R)$	Force d'interaction entre paire de cristallites	N
$f(x)$	Force d'interaction	N
ΔG	Barrière d'activation	J
ΔG^*	Barrière d'activation	$Kcal/mole$
$g^{(n)}$	Fonction de corrélation en présence de forces centrales	
$g(r_{ij})$	Fonction de distribution radiale	
$g(R)$	Fonction de distribution radiale	
k	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
l	Distance entre les particules 3 et 4	\AA
N	Nombre de particules	
P_0	Misfit	
R	Distance entre les particules 1 et 2	\AA
R^*	Constante des gaz parfaits	
r	Distance entre les particules 2 et 3	\AA
\vec{r}_i	Vecteur position de la particule i par rapport à l'origine	
\vec{r}_{ij}	Vecteur position de la particule i et j en valeur absolue	
s	Distance entre les particules 1 et 3	\AA

T	Température	K
T_s	Température du substrat lors du dépôt	K
T_r	Température de recuit	K
t_r	Temps de recuit	s
U	Énergie potentielle totale du système	J
$u(R)$	Potentiel entre paire de cristallites	J
x	$R/\langle d \rangle$	
δ	Facteur de réussite à l'acte de coalescence	
ρ	Nombre de particules par unité de surface	m^{-2}
$\rho^{(n)}$	Densité de probabilité	

INTRODUCTION

Dans les années trente, la situation dans le domaine des couches minces était très différente de maintenant. A cette époque, il n'existait pas de techniques microscopiques permettant d'examiner les propriétés des surfaces, ni de banques de données expérimentales traitant du comportement d'atomes métalliques condensés sur un support. La migration des atomes avait été examinée par plusieurs méthodes macroscopiques, principalement en coordination avec les phénomènes d'émission thermoionique. Ces méthodes macroscopiques sont des méthodes classiques de cristallographie. Elles comprennent :

- les méthodes d'adsorption utilisées par les chimistes pour l'étude des surfaces (le dépôt épitaxial se faisant à partir de solutions ou par sublimation à la température ambiante)
- les méthodes de diffraction par rayon X qui peuvent être utilisées pour les films épais ou encore pour les couches minces monocristallines
- l'ellipsométrie (où microscopie optique) qui permet de déterminer les paramètres optiques caractérisant un film

Cependant, malgré ces techniques, la totale compréhension des cas d'atomes individuels restait limitée, même après la seconde guerre mondiale. Puis, les observations sur la diffusion des dépôts sur les surfaces purent reprendre (Müller E. (1949), Stranski I.N. (1956)).

Ce n'est que vers les années 50 que les choses commencèrent vraiment à évoluer avec l'invention de Müller (1953), c'est-à-dire avec le microscope à effet de champ, de son abréviation *FIM* (field ion microscope). Ce fût le premier instrument à décrire des surfaces avec une résolution atomique et il fût évident que

le *FIM* changerait le paysage scientifique. La capacité à visualiser des atomes sur les surfaces cristallines permet, dans un premier temps, d'envisager les domaines de recherche qui pourraient être prometteurs.

Puis, vers la fin des années 50 et le début des années 60, on avait considérablement élargi les domaines de recherche, grâce au développement d'une nouvelle technique ; l'observation *in situ* de l'épitaxie. Basset G. A. (1960) fut le premier à observer le mouvement des cristallites d'or sur un substrat de molybdène. Dès lors, on pouvait :

- envisager les premières études sur la diffusion après dépôt (McCaroll B., Ehrlich G. (1963)) ;
- établir des relations entre les paramètres de diffusion (coefficient de diffusion D , barrière d'activation ΔG , facteur de réussite à l'acte de coalescence δ , etc...) sur des plans cristallins de système cubique centré (*c.c*) et cubique à faces centrées (*c.f.c*) ;
- observer le mouvement des atomes ;
- étudier la géométrie des substrats pour prévoir les préférences directionnelles des atomes (Walton D. (1962), Brenner S. (1963), Bassett D. (1965)) ;
- voir que la corrélation entre la barrière d'activation et l'énergie de liaison permettrait de mieux comprendre le comportement atomique.

Au début des années 70, l'attention des chercheurs se portent plutôt sur l'étude des interactions atomiques ainsi que sur le comportement des cristallites formés par association de plusieurs atomes, laissant de côté l'étude du comportement des atomes individuels. Cette nouvelle tendance s'explique par l'évolution de l'industrie de l'électronique vers la microélectronique, par les besoins de l'optique et des semi-conducteurs, la recherche dans la formation des couches minces métalliques permettant de créer des composants de plus en plus performants en matière de conductivité, de résistance, etc... . C'est d'ailleurs tout au long de cette décennie que la plupart des recherches ont été faites dans

le domaine qui nous concerne et dans lequel mon directeur de recherche, Zanghi J.C., a concentré ses efforts, notamment en collaboration avec d'autres chercheurs du CNRS tels que Métois J.J., Masson A. et Kern R. .

Bien que cela sera expliqué en détail au chapitre 1, nous allons décrire brièvement les phases principales de la formation d'une couche mince ainsi que le mécanisme qui fut à l'origine des études nous concernant. Tout d'abord, les phases importantes sont au nombre de cinq. Il y a :

- la *nucléation*, formation de petits composés de deux ou trois atomes de vapeur métallique déposés sur le substrat ;
- le grossissement de ces germes, sans augmentation de leur nombre, pour donner de gros noyaux ou cristallites ayant un aspect *granulaire*, bien que leur contour soit assez régulier ;
- la fusion des cristallites laisse la place à des îlots au contour irrégulier d'aspect *insulaire* ;
- le pontage des îlots entre eux rend la structure *lacunaire*, puisque la couche en formation n'est pas encore uniforme ;
- le comblement progressif des lacunes tend à uniformiser la structure qui ressemble alors à une couche mince *continue*.

De plus, lors des recherches dans le domaine des couches minces, certains systèmes épitaxiaux (dépôt/substrat) ont été plus étudiés que d'autres. En effet, les dépôts métalliques de structure *c.c* et *c.f.c* sur des halogénures alcalins, ont fait l'objet d'un grand nombre d'expériences. Les résultats surprenants ont convaincu les chercheurs d'aller plus loin dans l'étude des préférences directionnelles de ces systèmes. On sait depuis, que ces systèmes s'orientent lors de la croissance épitaxiale selon deux directions :

- (111) dépôt/(100) substrat ;
- (100) dépôt/(100) substrat.

Il est alors devenu primordial de savoir, à quel moment de la croissance des couches minces ces préférences directionnelles prenaient places. Une première expérience faite par Walton D. (1962) avait montré que l'orientation du cristallite sur le substrat datait des premiers stades de la nucléation. Mais Masson A. et *al.* (1971), et Kern R. et *al.* (1971), Métois J.J. et *al.* (1972), prouvèrent le contraire après un examen systématique de la mobilité intrinsèque de petits cristallites d'or (*Au*) sur des halogénures alcalins. Ils démontrèrent que le mouvement des cristallites était de type brownien et que l'orientation épitaxiale avait lieu entre la deuxième et la troisième étape de la formation des couches minces. Ces expériences décrivent de façon détaillée par Essid M. (1993), Guerchi D. (1994), Robado C. (1995), Saïdi A. (1997), ont donné suite à d'autres investigations pour une meilleure compréhension des mécanismes prenant place entre ces deux étapes.

Parmi ces investigations, on s'est intéressé aux processus d'évolution possible lors du passage de la structure *granulaire* (étape 2) à la structure *insulaire* (étape 3). Deux processus qui avaient été formulés à la fin des années 60 ont à nouveau attiré l'attention des chercheurs :

- le mûrissement d'Oswald ;
- la coalescence par chocs intergranulaires.

Il s'est avéré que le premier processus, formulé par Chakraverty B.K. (1967) et qui consiste en un grossissement des cristallites par capture d'adatoms, n'était valable que lors de recuit à hautes températures. Par contre le second processus, formulé par Skofronick J. G. (1968) basé sur le fait que les cristallites peuvent migrer à la surface du substrat, entrer en collision et fusionner, semble être le plus important dans la formation des couches minces. Il a fait l'objet d'un article en 1974 écrit par Métois J.J. en collaboration avec Zanghi J.C., Erre R. et Kern R. dans lequel ils étudient la cinétique de coalescence des cristallites d'Au sur un substrat $(100)KCl$ et montrent le caractère dynamique de ce phénomène.

Dans une publication indépendante sortie à peu à la même époque, Zanghi J.C. et *al.* (1974) ont montré que la mobilité pouvait aussi être prouvée en

mesurant la fonction de distribution radiale $g(R)$ d'une collection de cristallites sur un substrat. Il est d'autant plus important de mesurer la fonction $g(R)$ que le potentiel $u(R)$ régnant entre les cristallites, ainsi que les grandeurs qui en dépendent telles que la force intercristallite $f(R)$, la barrière ΔG et le facteur d'efficacité de chocs δ , sont déterminés par cette fonction. La technique standard de détermination de cette fonction est la méthode d'étude par microscopie électronique en raison de la qualité de l'information obtenue (comme l'a montré Zanghi J.C. en 1974). Toute notre étude portera sur la mesure de huit fonctions de distribution radiales réalisées expérimentalement sous des conditions d'ultravide, après dépôt de vapeur d' Au sur un substrat de bromure de césium ($BrCs$).

Une fois la fonction $g(R)$ déterminée, on peut en extraire le potentiel $u(R)$ analytiquement au moyen des équations de Born-Green-Yvon (BGY). Ces équations au départ appliquées à des systèmes tridimensionnels, ont dû être révisées pour l'étude des couches minces qui nécessitait une adaptation à des systèmes bidimensionnels. Cette adaptation a été faite dans les années 70 par Chan E. M. (1977) et dès lors, on utilise indifféremment les termes d'approximation ou d'équation pour parler de ces équations.

Très peu d'études ont été réalisées entre 1978 et 1993. Depuis 1993, on constate une recrudescence d'activité dans le domaine des couches minces, toujours avec une prédominance d'intérêt pour le système cubique à faces centrées. Pourtant, une anomalie qui déjà dans les années 70 avait attirée l'attention de Zanghi J.C., revient en premier plan. Il s'agit de la discordance existant entre la valeur théorique et la valeur expérimentale du facteur δ . Or, il est très important de calculer ce facteur car comme l'a montré Venables J. A. (1973), tous les chocs intercristallites ne mènent pas nécessairement à la coalescence et ne sont donc pas efficaces. Métois J.J. a trouvé que le facteur δ devait être compris entre 10^{-4} et 10^{-6} en théorie. Par contre Zanghi J.C. trouve une valeur d'environ 10^{-1} pour ce même facteur. Cela implique qu'il y a d'autres contingences qui interviennent et qui ne peuvent exister que par l'intermédiaire du substrat. Comme la plupart des résultats connus actuellement sont basés sur des systèmes *c.f.c* et que l'on a très peu d'informations sur les cristaux de système *c.c*, il devient évident que c'est dans cette direction que l'on doit aller maintenant. En changeant de type de

structure (ou système cristallin), on pourrait alors faire apparaître une anisotropie différente qui expliquerait cette anomalie.

C'est la raison pour laquelle cette étude porte sur un substrat de système *c.c*, avec un dépôt identique aux précédentes études, c'est-à-dire un dépôt d'*Au* sur un plan de clivage d'un système *c.c* $(100)BrCs$. De ce dépôt/substrat, on a tiré 8 fonctions de distribution radiales $g(R)$ mesurées dans des secteurs différents, qui aboutiront à 8 valeurs du facteur δ qu'il faudra analyser. De même, nous regarderons s'il existe une relation entre la discordance paramétrique (ou *misfit*) des réseaux dépôt/substrat et les différents secteurs dans lesquels ont été mesurés les fonctions $g(R)$.

CHAPITRE 1

CROISSANCE ÉPITAXIQUE

La première interrogation qui nous vient à l'esprit lorsque l'on entend parler de croissance épitaxique est sûrement " Qu'est-ce que l'épitaxie ? ". Nous nous sommes posés la question et n'ayant pas trouvé de réponse satisfaisante, nous nous sommes mis à chercher.

Notre quête nous a mené tout d'abord à l'origine grec des éléments *épi-* et *taxis* qui signifient respectivement *sur* et *arrangement, ordre*. La combinaison de ces deux éléments a donné ce terme *épitaxie* qui a été introduit pour la première fois au début du siècle par les biologistes afin de définir *un mouvement ou une réaction d'orientation, déclenché ou entretenu par des agents externes, chez les organismes se déplaçant librement dans l'espace*.

Ce n'est pas étonnant que Royer L. (1928), qui fut l'un des premiers à interpréter un grand nombre de série d'exemples d'accolements réguliers de deux espèces cristallines différentes, reprit le terme générique d'*épitaxie* à son compte. Le terme est rentré au fil du temps dans le langage courant de la physique de l'état solide du fait que beaucoup de composants de l'électronique sont préparés par croissance épitaxique. Plus tard, certains puristes ont proposés la distinction entre *homéotaxie* et *hétérotaxie* pour faire la différence respectivement entre la croissance d'une espèce cristalline sur un support de même espèce, et la croissance cristalline différente de celle qui la supporte. Cependant, ces termes n'ont pas eu le même impact que le terme d'*épitaxie*.

En matière de croissance épitaxiale, on peut classer sommairement les activités et les acquisitions en trois catégories assez distinctes :

1. l'étude des *premiers stades* de l'épitaxie comprend la formation des premiers germes, les aspects géométriques et structuraux des premières couches déposées. Les méthodes d'analyse des surfaces de ce type d'études sont la diffraction de surface, l'analyse Auger et la diffraction neutronique ;
2. l'étude de l'*interface* épitaxiale est un second volet important du point de vue, d'une part de la compréhension de l'adaptation des réseaux de deux matériaux distincts, d'autre part de la qualité des composants électroniques et optoélectroniques qui résultent de cette adaptation. Les études expérimentales se basent sur la microscopie électronique de l'interface, puis sur la topographie X ;
3. la *préparation* de couches épitaxiales avec ses aspects variés (chimie, hydrodynamique, jets moléculaires, implantation ionique, etc...) constitue peut-être le volet le plus volumineux et a fait l'objet de nombreuses publications dans les années 70.

Bien qu'il soit intéressant de présenter ces trois types d'étude, il nous faudrait bien plus qu'un mémoire de maîtrise, ne serait-ce que pour esquisser l'activité très intense dont ils ont fait l'objet. Nous nous contenterons donc de parler des mécanismes de croissance épitaxiale, en nous reportant à une étude de Kern R. et *al.* (1979) sur ses aspects topologiques et structuraux.

1.1 Considérations thermodynamiques

On utilise la thermodynamique pour classer les modes de croissance épitaxiale en fonction de leurs caractéristiques. C'est à Bauer E. (1958, 1972) que l'on doit cette classification topologique ainsi que les premières mises en évidence expérimentales sur les différents modes de croissance, que nous allons expliciter maintenant.

1.1.1 Définition du système étudié

Soit un cristal A constitué de n atomes provenant d'un dépôt de vapeur. Ce cristal est un polyèdre dont les surfaces d'aire S_j quelconques, sont à une distance h_j d'un point quelconque O , à l'intérieur du cristal (voir figure 1.1).

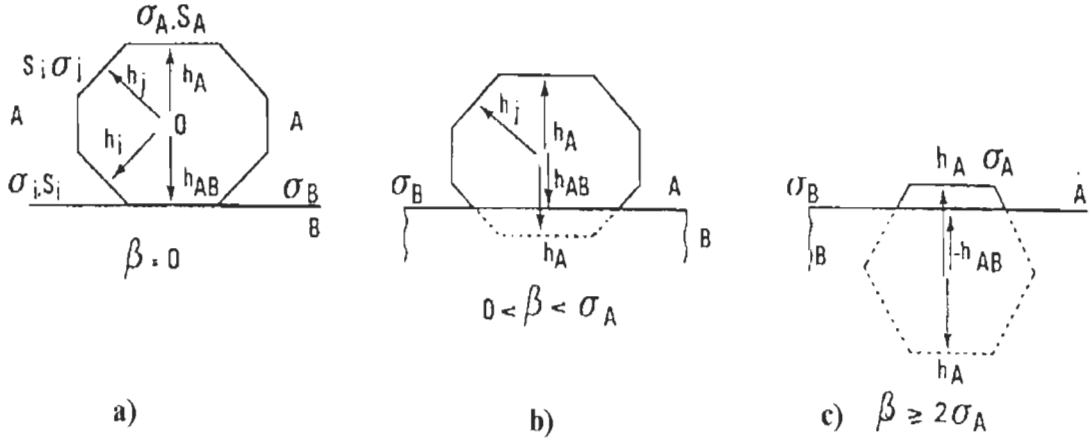


Figure 1.1: Formes d'équilibre d'un dépôt A sur un substrat B en fonction de l'adhésion β de A sur B .

1.1.2 Terminologie et relations thermodynamiques

L'enthalpie libre G du cristal est définie à température T , pression P et avec un nombre d'atomes n constant.

Une variation des aires S_j du cristal définit les enthalpies libres spécifiques de surfaces σ_j telles que :

$$\sigma_j = \frac{\partial G}{\partial S_j} \Big|_{T, P, n, S_i \dots} \quad (1.1)$$

Parce que les atomes interagissent et diffusent entre eux à la surface du cristal, il existe une pression partielle p_∞ , d'atomes de vapeur saturante et une tension de vapeur p . Lorsque cet atome tend à aller vers l'intérieur de A , il se crée

une variation de potentiel chimique :

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right) \quad (1.2)$$

Si cette transition concerne les n atomes du cristal A , il apparaît une variation d'énergie volumique significative $n\Delta\mu$, qui va influencer sur l'enthalpie libre de A , ainsi :

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sum_1^j \sigma_j S_j \quad (1.3)$$

Ce bilan de travaux de volume et de surface, ne dépendant que des aires S_j , on peut déterminer l'équilibre thermodynamique en annulant toutes ces dérivées partielles. La résolution de cette équation nous amène au théorème dit de Wulf :

$$\frac{\sigma_j}{h_j} = \dots = \frac{\Delta\mu}{2v} \quad (1.4)$$

où v est le volume occupé par un atome dans le cristal.

Soit σ_A l'enthalpie libre spécifique équivalente à la face de A en contact avec le substrat libre B , soit σ_B l'enthalpie libre spécifique équivalente à ce substrat B , et soit σ_{AB} l'enthalpie libre spécifique équivalente à l'interface d'aire de contact S_{AB} , alors il existe une énergie d'adhésion issue du simple bilan de ces énergies de surface et donnée sous la forme d'une équation appelée l'équation de Dupré :

$$\beta = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} \quad (1.5)$$

En prenant l'équation 1.3 et en y introduisant cette nouvelle donnée, nous obtenons le théorème généralisé de Wulf dû à Kaishe R. (1951) :

$$\frac{\sigma_j}{h_j} = \dots = \frac{\sigma_A - \beta}{h_{AB}} = \frac{\Delta\mu}{2v} \quad (1.6)$$

où h_{AB} est la distance du point O à l'interface.

1.2 Mise en évidence des différents modes de croissance

À l'équilibre thermodynamique, le cristal A est supposé être accolé sur le substrat B de telle sorte que les orientations mutuelles soit fixées. B est supposé inerte

puisque sa tension de vapeur est nulle. De plus A et B ne forment pas un ensemble solide, ils sont en effet distincts et possèdent une interface d'aire de contact S_{AB} .

Reportons nous maintenant à la figure 1.1 :

- a) Si l'énergie libre d'adhésion est nulle ($\beta = 0$), on a nécessairement $h_{AB} = h_A$, ce qui veut dire que le dépôt croît comme en l'absence du substrat.
- b) Si par contre $0 > \beta > \sigma_A$, le cristal A se trouve simplement tronqué par le substrat ($h_{AB} > h_A$). Si $\beta = \sigma_A$, le cristal a un volume moitié par rapport au cas $\beta = 0$.
- Dans le cas de la figure c) : On illustre, le cas particulier $\beta \geq 2\sigma_A$, qui signifie que l'adhésion de A sur le substrat B est égale à l'adhésion d'une face A sur elle-même. h_A étant égale à $-h_{AB}$, les faces latérales du cristal A sont inexistantes. On ne peut plus dire que A est un cristal polyédrique (3D), mais plutôt un cristal plan (2D) d'épaisseur atomique sur B .

De ce qui précède, nous pouvons déduire que la considération des énergies de surface et d'adhésion prévoit deux modes de croissance à partir d'un dépôt de vapeur sur un substrat : l'un tridimensionnel 3D à sur-saturation ($\Delta\mu > 0$) et l'autre bidimensionnel 2D à sous-saturation ($\Delta\mu < 0$).

Un mode de croissance intermédiaire intervient à sous-saturation ($\Delta\mu < 0$), lorsque les couches bidimensionnelles de A ne sont pas strictement isomorphes du substrat B c'est-à-dire lorsqu'il existe une discordance paramétrique pour l'épitaxie. Ce cas de discordance paramétrique sera mieux compris à la lecture du chapitre 5.

Pour l'instant, il faut comprendre que lorsque ce cas se présente, il y a une variation progressive des paramètres des couches de A entre la première couche et les couches plus lointaines jusqu'à ce qu'elles atteignent les paramètres du milieu massif tridimensionnel de A .

Afin d'être plus concret, introduisons de nouveaux paramètres ϕ_{AA} , ϕ_{BB} et ϕ_{AB} . Ce sont respectivement les énergies de liaison dans le dépôt A , dans le

substrat B et entre le dépôt et le substrat. Si on ne considère que les interactions entre atomes proches voisins, alors on exprime l'énergie d'adhésion β et les énergies spécifiques surfaciques de A et de B , par :

$$\beta = \frac{\phi_{AB}}{a^2}, \quad \sigma_A = \frac{\phi_{AA}}{2a^2}, \quad \sigma_B = \frac{\phi_{BB}}{2a^2} \quad (1.7)$$

avec a^2 l'aire occupée par un atome.

De ce fait ϕ_{AB} est considérée comme étant une énergie d'adhésion. Nous aurons tous les éléments nous permettant de mieux comprendre le mécanisme de transition 2D→3D, si nous introduisons un dernier paramètre, qui n'est autre que l'énergie élastique $\Delta(i)$, emmagasinée dans chaque couche de A .

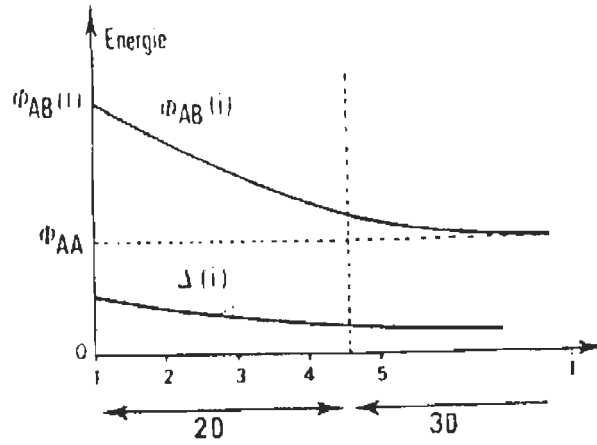


Figure 1.2: Variation de l'énergie d'interaction $\phi_{AB}(i)$ entre un atome de la i^{eme} couche avec les couches sous-jacentes.

Kern R. (1979) a montré que la condition :

$$\frac{d\phi_{AB}(i)}{di} < \frac{d\Delta(i)}{di} \quad (1.8)$$

est nécessaire à la transition 2D→3D, ce qui signifie que pour qu'une couche i croisse à sous-saturation ($\Delta\mu < 0$) et que sur cette couche croissent des germes 3D de A , il faut que les forces d'adhésion aient une distance d'action plus courte que les forces élastiques.

À la lumière de ce qui précède, il apparaît que des considérations thermodynamiques permettent de prévoir trois modes de croissance épitaxique rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 1.1: Différents modes de croissance épitaxique

Modes de croissance	Caractéristiques thermodynamiques	Résultats et conséquences
Frank Van der Merve	$\Delta(i) = 0$ à $\Delta\mu < 0$	\Rightarrow croissance 2D de la première couche à la i^{eme} d'ordre infini, à sous-saturation
Stranski Krastanov	$\frac{d\phi_{AB}(i)}{di} < \frac{d\Delta(i)}{di}$	\Rightarrow croissance 2D à sous-saturation suivie d'une croissance 3D à sur-saturation
Volmer Weber	$\forall i, \phi_{AA} < \phi_{AB}(i)$ à $\Delta\mu > 0$	\Rightarrow croissance 3D sur un substrat vierge à sur-saturation

1.3 Modes de croissance épitaxique

Les modes de croissance portent le nom des auteurs ayant contribué à les définir. Nous allons les présenter avec des exemples de couples épitaxiques leur correspondant. On distingue :

1.3.1 Mode de Frank-Van der Merve (*FM*)

Ce mode trouve ses meilleurs représentants dans les systèmes où le dépôt est un gaz rare. En effet, les gaz rares adsorbés sur le graphite forment des monocouches, puis éventuellement des multicouches qui s'étalent bien. L'étude la plus complète est celle initiée par Tommy A. et *al.* (1969, 1970, 1972) pour le Xenon (*Xe*) sur

un plan (0001) *graphite*. Ainsi pour le *Xe*, à une température appropriée, cinq couches successives sont observables par des plateaux dans la masse adsorbée qui donne le taux de couverture à l'équilibre en fonction de la pression ou du potentiel chimique.

D'autres gaz, *CH₄*, *Kr*, *Ne*, etc..., se comportent d'une manière analogue. Les isothermes contiennent des informations précieuses sur les liaisons dans la couche et avec le substrat, ce que l'on peut illustrer par le cas du *Xe* sur le graphite. Ce type de croissance bidimensionnelle, couche par couche dite de type

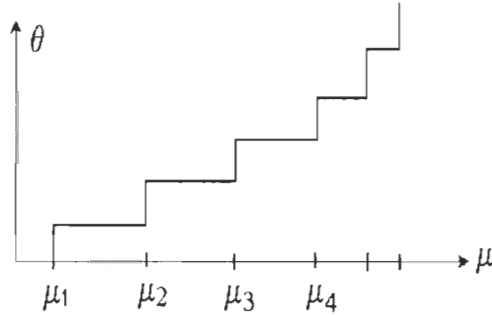


Figure 1.3: Isothermes de mouillage correspondant à la croissance Frank-Van der Merve (*Xe* sur graphite) d'après Thomy et *al.* (1972). μ est le potentiel chimique et θ la masse de *Xe* adsorbée.

Frank-Van der Merve (*FM*), donne les surfaces les plus lisses lors de la formation de couches minces, puisque chaque nouvelle monocouche commence à pousser seulement quand la précédente est terminée. Malheureusement, le mode *FM* est l'exception qui confirme la règle.

Beaucoup plus communs sont le mode Volmer-Weber (*VW*) et le mode Stranski-Krastanov (*SK*).

1.3.2 Mode de Volmer-Weber (VW)

Dès les tous premiers stades de la condensation, il se forme des cristallites 3D, partout à la surface du substrat, et pas du tout de monocouche. Ce cas prouve que la croissance de couches minces à partir d'une phase gazeuse n'est pas toujours évidente. Par exemple, si on essaie de faire croître du plomb (*Pb*) sur du graphite, il se forme des gouttes très semblable à des gouttes d'huile au fond d'une casserole (mais beaucoup plus petites). C'est ce que l'on appelle la croissance de type Volmer-Weber (VW). Comme l'on l'a montré dans l'exemple, cette croissance est typiquement représentée par les métaux de forte énergie de cohésion, *Au*, *Ag*, *Cu*, ..., *Fe*, *Ni*, *Co*, déposés sur des halogénures alcalins, des oxides, des sulfures, des composés lamellaires comme le graphite, la molybdénite, etc... .

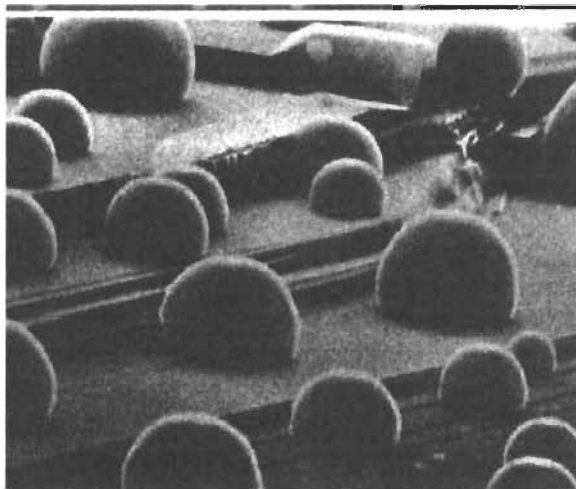


Figure 1.4: Croissance Volmer-Weber (*Pb* sur *graphique*). Le diamètre des gouttes est de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$ cliché de Heyraud J.C. et de Métois J.J. (1978).

Enfin, on observe fréquemment un type de croissance intermédiaire dit Stranski-Krastanov.

1.3.3 Mode de Stranski-Krastanov (*SK*)

L'adsorbat forme une ou deux monocouches (parfois plus) puis se met en boule (cristallite), comme dans la croissance *VW*. Les couches monocouches 2D présentent des structures fort différentes des cristallites 3D. On assiste à l'orientation près, à une croissance cristalline sur son support. Il peut être illustré par des systèmes métal/métal, métal/semi-conducteur, tel que *Cu/Pb*, *Ag/Si*, C'est Bauer (1972) qui le premier a mis en évidence ce mode dit mode Stranski-Krastanov (*SK*).

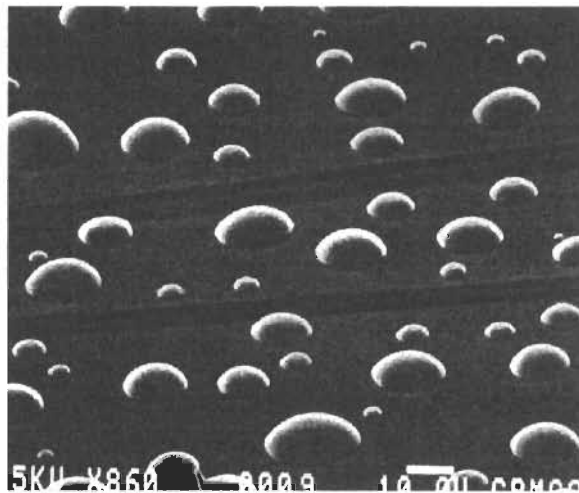


Figure 1.5: Croissance Stranski-Krastanov (*Pb* sur (111)*Ge*). Le diamètre des bulles est de l'ordre de $5\ \mu\text{m}$ cliché de Heyraud J.C. et de Métois J.J. (1978).

Pour faire le bilan de ce chapitre, voici un tableau récapitulatif des différents modes de croissance : Le mode de croissance qui sera mis en évidence maintenant, dans le chapitre 2, et sur lequel s'appuie toute notre analyse, est le mode *VW*.

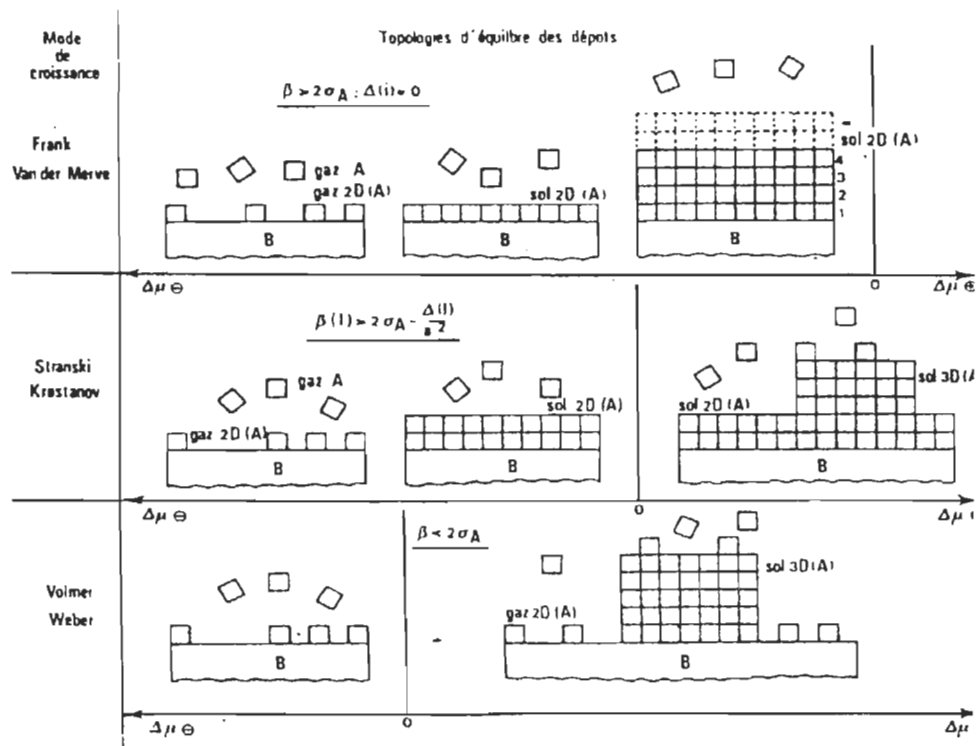


Figure 1.6: Topologies d'équilibre des dépôts. Tirée d'un article de Kern R. et *al.* (1979).

CHAPITRE 2

FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DANS LE DOMAINE EXPÉRIMENTAL

Obtenir une fonction de distribution radiale $g(R)$ pour chaque dépôt d' Au sur une surface $(100)BrCs$ est le but de la procédure expérimentale. L'expérience débute *in situ* dans une enceinte à ultravide, puis elle est complétée par un examen au microscope électronique à partir duquel nous construisons une banque de données. Grâce à quelques techniques de traitement de ces données tenant compte entre autre des propriétés physiques du système dépôt/substrat, nous obtiendrons notre fonction de distribution radiale.

En faisant un bref bilan du travail effectué depuis 3 ans sur ce sujet, nous voulons porter l'attention sur deux points :

- d'une part, l'importance que l'on doit accorder à l'amélioration des techniques expérimentales,
- d'autre part, la minutie dont on doit faire preuve lors de la procédure, même pour des détails tels que les angles d'ouverture choisis, pour construire les histogrammes des distances intercristallites.

Dans une deuxième partie, nous aborderons la théorie menant à une définition acceptable de la fonction $g(R)$, qui ne peut être donnée qu'avec l'appui de la fonction de corrélation dont elle est issue.

2.1 Détermination de $g(R)$ par la méthode expérimentale

Toutes les opérations qui suivent (clivage, dépôt, recuit, etc...) ont été réalisées dans une enceinte à ultravide (voir appendice B, page 69). L'ultravide s'obtient d'abord par pompage ionique, puis par pompage cryogénique afin d'obtenir une très faible pression résiduelle. Les pompes ioniques sont au nombre de huit et leur vitesse de pompage est de l'ordre de $5000l/s$. Le pompage final s'obtient par sublimation de titane (Ti) sur des surfaces refroidies à l'air liquide. La pression résiduelle à l'intérieur de l'enceinte descend aux alentours de $5 \times 10^{-12} \text{ torr}$. La composition de l'atmosphère résiduelle est la suivante : 80 % d' O_2 , 12 % de CO , 4 % de H_2 , 2 % de H_2O . Cette enceinte est conçue de telle sorte que l'on puisse préparer plusieurs échantillons sans remontée de pression. Dans ce cas-ci, on en a huit. Les supports choisis sont huit monocristaux de $BrCs$ taillé en forme parallélépipède de $3 \times 2 \times 2mm^3$. Ils sont dégazés dans un four (6) pendant quinze minutes sous ultravide, à une température d'environ $150^\circ C$ (voir figure 2.1, page 21).

Chaque cristal est amené devant un marteau magnétique (5), grâce à un système de rotation (3). Ce marteau est terminé par une lame de rasoir qui produit le clivage (100) sur une surface $3 \times 2mm^2$, à température ambiante ($20^\circ C$) dans une obscurité totale. Les plans (100) s'obtiennent facilement, en donnant un coup sec sur le cristal. Ce sont les plans de clivage les plus lisses. Puis les échantillons ainsi obtenus sont menés à tour de rôle devant une cellule de Knudsen (1) où un obturateur magnétique va libérer un jet d' Au projeté sur un substrat à $20^\circ C$. De cette façon, il apparaît une population de cristallites présentant leur face (111) parallèle au substrat. Cette cellule de Knudsen présente un orifice de 0.2 mm de diamètre et est située à 20 cm de la surface de clivage, parallèlement à sa normale. Les réglages de la température de la cellule, du temps d'exposition, du flux d' Au déposé permettent de réaliser des granulométries d' Au variables et reproductibles sur (100) $BrCs$. En effet, en faisant varier le flux de 1.2×10^{13} à $3.2 \times 10^{13} \text{ atomes} \times cm^{-2} \times s^{-1}$ et le temps d'exposition de 30 à 90 secondes, il est possible d'obtenir une collection de cristallites d' Au de diamètre moyen $< d >$ égal à 50 \AA et de densité constante ρ égale à $7 \times 10^{11} \times cm^{-2}$.

Avant de poursuivre la description du montage expérimental, il convient de faire une petite remarque sur les plans fraîchement clivés. La qualité de ces plans est dans 70 % des cas très bonne ; c'est-à-dire qu'il apparaît sur les plages d'observation les gradins ou paliers de clivages décrits par Berthge après décoration à l'*Au* (Blitz-Struktur). La méthode de décoration à l'*Au* est très simple : on oriente le jet d'*Au* d'un angle de 30 degré par rapport à la normale du plan de clivage (100)*BrCs* qui délimite les terrasses. Cela permet de repérer, par microscopie électronique, les zones de pénombre qui caractérisent la présence des gradins et délimitent les terrasses. Les terrasses sont des zones dépourvues de gradins et de même hauteur monoatomique. Dans les cas défavorables, les terrasses sont peu étendues, donc le clivage montre une grande densité de gradins. Ces cas apparaissent sans qu'on puisse les prévoir ; ces surfaces sont de ce fait éliminées lors des expériences en se basant sur le critère de bonne décoration.

Deux évaporateurs de carbone sont incorporés dans l'appareil munis d'électrodes de graphite. Deux projections successives peuvent ainsi être réalisées, après refroidissement des cristaux sur un rail de *Cu* (2). Les électrodes sont distantes de 20 *cm* de la surface de clivage et l'émission de carbone est rendue aussi ponctuelle que possible par une taille appropriée des électrodes. Ce dispositif permet de procéder à la réplique de transfert.

2.1.1 La technique de la réplique de transfert

Dans le but de déterminer l'arrangement de la collection de cristallites à la surface du substrat, il convient d'introduire une fonction de corrélation ou une fonction de distribution radiale $g(R)$. Cette fonction est calculée en enregistrant les coordonnées (x,y) des cristallites de la façon suivante : après avoir emprisonné les cristallites d'*Au* dans une pellicule de carbone d'environ 150 Å d'épaisseur, on sort le couple dépôt/substrat de l'enceinte à ultravide afin de dissoudre le substrat (*BrCs*) dans de l'eau distillée. Une fois cette dissolution réalisée, il ne reste qu'une fine pellicule de carbone (dépôt d'*Au*-film de carbone), appelée réplique de transfert. L'examen de cette réplique au microscope électronique sur une zone de travail d'environ 10^{-8} cm^{-2} , exempte de gradins ou de surfaces hétérogènes,

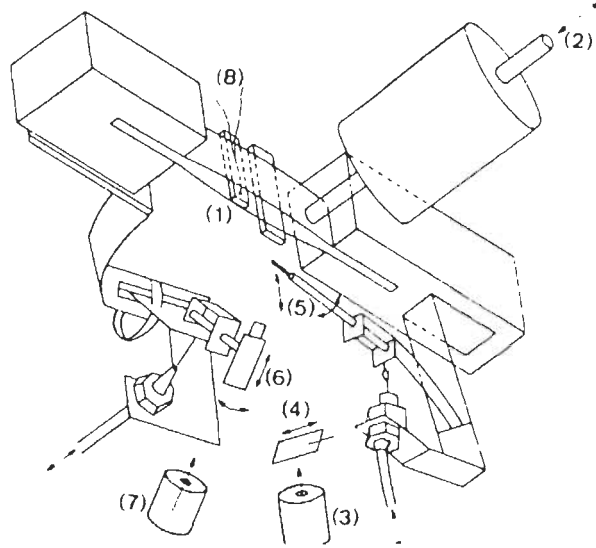


Figure 2.1: Montage expérimental pour réaliser des distributions spatiales de cristallites. (1) Cellule de Knudsen, (2) rail de cuivre sur lequel les cristaux sont refroidis avant évaporation du carbone, (3) système de rotation des cristaux, (4) jauge ionique, (5) cliveur mécanique, (6) four de recuit, (7) serpentin d'air liquide.

révélés par décoration d'*Au* des clivages de chaque échantillons de *BrCs*, permet une observation de la collection de cristallites obtenue.

La sélection de la zone de travail et d'observation est une étape primordiale dans la mesure où la validité des fonctions $g(R)$ en dépendent. Une région envahie par des impuretés ou des défauts de surface va influencer le processus de formation des cristallites et par conséquent ceux-ci présenteront des tailles très diversifiées. On peut éliminer une telle région, en mesurant l'écart-type σ de l'histogramme de taille de notre collection de cristallites. Si l'écart-type est très étendu, nous sommes dans le cas que nous venons de citer (hétérogénéité de surface) ou dans celui d'un début de coalescence dynamique. Cela aura une influence néfaste sur la pente initiale de notre fonction $g(R)$. Par contre, un écart-type très petit est caractéristique du genre de surface que nous recherchons, c'est-à-dire une surface homogène ou une absence de coalescence dynamique. Il faut donc choisir une collection de cristallites dont l'écart-type est de l'ordre de l' \AA autour d'un diamètre moyen de 50 \AA . On s'assure ainsi que notre fonction $g(R)$ débute bien à 50 \AA .

2.2 Étude de la micrographie par histogrammes

2.2.1 Histogramme de taille

Le premier histogramme que nous devons construire est bien sûr l'histogramme de taille pour évaluer la taille moyenne des cristallites. Sur la zone de travail choisie, une micro-diffraction sélective indique l'orientation des cristallites et la micrographie électronique de cette zone (image de la réplique de transfert agrandie jusqu'à 500 000 fois), nous renseigne sur la granulométrie (la densité, la forme, le diamètre moyen, les coordonnées (x,y) de chaque cristallites) par l'intermédiaire des histogrammes. L'histogramme de taille des cristallites est obtenu à l'aide d'un analyseur d'images qui effectue un balayage vertical et horizontal de la micrographie, ce qui permet d'enregistrer la position du centre de gravité de chaque cristallite ainsi que leur taille, et ainsi de leur attribuer des coordonnées (x,y) . On procède de la façon suivante : sur la micrographie, les coordonnées (x,y) de chaque cristallites sont mesurées en fonction d'axes de référence OXY avec l'aide d'un analyseur d'images avec lequel la position du centre de gravité de chaque cristallites est déterminée. Avec ce système de mesure, les coordonnées d'à peu près 500 000 cristallites sont répertoriées, ce qui nous assure un risque d'erreur inférieur à 2 % en ce qui concerne l'évaluation d'une part, de la taille moyenne de la distribution des cristallites, et d'autre part de la dispersion de taille.

2.2.2 Histogramme des distances intercristallites ou comment construire une fonction de distribution radiale

Une fois que l'histogramme de taille nous a permis de choisir une collection de cristallites présentant un faible écart-type, on fait un deuxième histogramme qui représente une compilation des fréquences d'apparition des distances intercristallites. Deux cas se présentent à nous : le cas isotrope, bien que ne nous concernant pas directement, doit être décrit pour mieux comprendre le cheminement qui s'est opéré jusqu'à l'obtention d'une méthode spécifique au cas d'anisotropie du substrat. Effectivement, lors des premières études, on ne voyait pas la nécessité de

considérer l'anisotropie du plan de clivage du substrat comme un cas à part pouvant influencer les paramètres thermodynamiques et par conséquent fausser les résultats expérimentaux. Ainsi, on appliquait la méthode pour tous les cas de figure. Il s'est avéré que cette méthode n'était valable que pour les cas isotropes.

Pour mieux comprendre la nuance entre ces deux cas, il est bon de faire un petit rappel sur l'anisotropie des cristaux, sachant que cela s'applique aussi aux plans de clivage.

Notion d'anisotropie

Une conséquence importante de l'arrangement régulier des atomes dans un plan de clivage est *l'anisotropie* de certaines propriétés. Un solide est dit anisotrope quand une de ses propriétés est fonction de la direction selon laquelle elle est mesurée. Ainsi, la distance r entre les atomes n'est pas la même si elle est mesurée selon la direction de l'axe Oy de la figure 2.2 ou selon une direction OA faisant un angle de 45° avec cet axe (voir figure 2.2). Il en découle que la fonction potentiel $u(R)$ par exemple, calculée selon chacune de ces directions est différente (voir figure 2.3). Il en serait de même pour toute autre fonction dépendante des paramètres du réseau cristallin telle que la fonction $g(R)$. Cette anisotropie se manifeste également en ce qui a trait aux propriétés physiques (magnétisme, conductivité électrique, etc...) et chimiques (vitesse de réaction, etc...).

Cas isotrope

Comme le montre la figure 2.4 on choisit une origine quelconque, O_1 . On explore une zone circulaire d'environ 300 \AA de rayon autour de O_1 , rayon au delà duquel l'interaction des cristallites est pratiquement nulle. Dans ce cercle, on mesure toutes les distances intercristallites centre à centre, par rapport à O_1 . On déplace ensuite l'origine et on examine une seconde zone. On répète le processus 500 000 fois, ce qui apporte une grande précision aux fonctions de distribution, $g(R)$. On comptabilise la fréquence d'apparition des différentes distances intercristallites, la plus petite distance étant fixée à 50 \AA qui est le diamètre moyen de la collec-

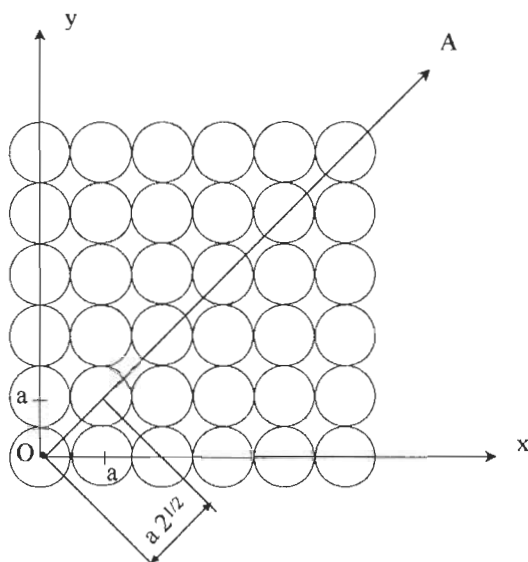


Figure 2.2: Plan (001) d'un système cubique simple

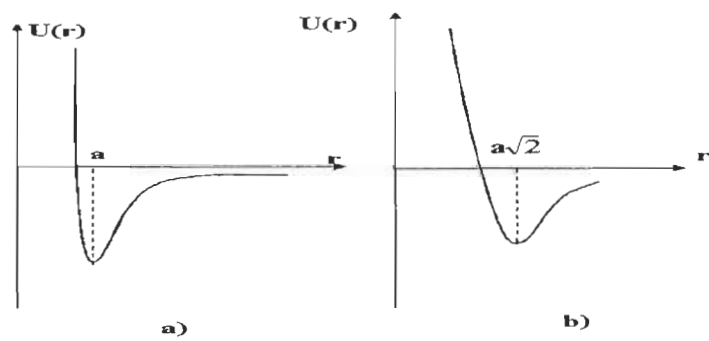


Figure 2.3: Courbes de potentiel $u(R)$ établies pour une distance d'équilibre : a) correspondant à la direction Ox et Oy ; b) correspondant à la direction OA de la figure 2.2.

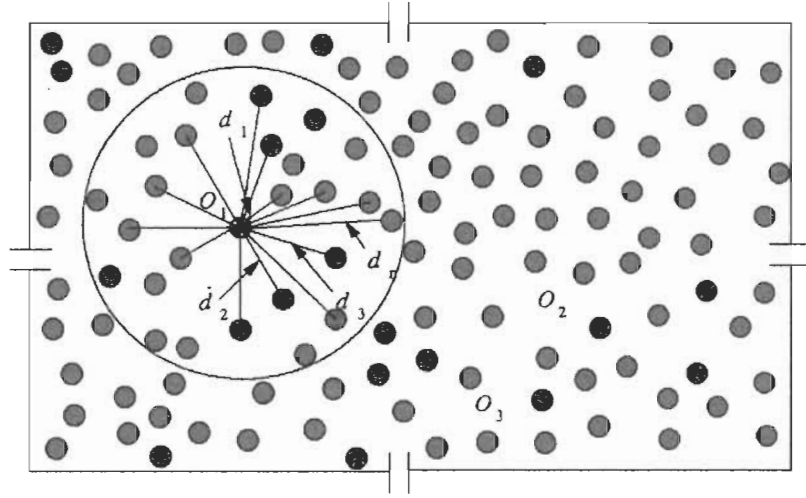


Figure 2.4: Mesure des distances intercrystallites (cas isotrope).

tion de cristallites. On peut ainsi obtenir le nombre moyen de cristallites à une distance comprise entre R et $R + dR$ d'un cristallite fixé arbitrairement, ($dR \sim 1 \text{ \AA}$). Une fois ces distances calculées, on construit le diagramme représentant la fréquence d'apparition des différentes distances normalisées en fonction de la distance considérée. Le nombre moyen de cristallites dans un intervalle dR à R s'écrit $\langle N \rangle = \rho g(R) 2\pi R dR$, où ρ est le nombre de cristallites présents sur le plan de clivage par unité de surface.

Cas anisotrope

C'est notre cas, puisque le plan $(100)BrCs$ est fortement anisotrope. La procédure expérimentale est presque identique à celle du cas isotrope sauf que : on comptabilise les distances intercrystallites dans des cadrans d'ouverture variable et non plus dans des cercles. Parmi nos collègues, on distingue les travaux de :

- Robado C. (1995) *Interaction entre cristallites sur substrat anisotrope (Cas de l'Au sur $(100)KCl$)* (cristallites d'Au sur un plan $(100)KCl$ avec des angles d'ouverture de 60°),

- Saïdi A. (1997) *Interaction entre cristallites sur substrat anisotrope (Cas de l'Au sur (100)LiCl)* (cristallites d'Au sur un plan (100)LiCl avec des angles d'ouverture de 8°),
- Boudehane H. (1998) *Interaction entre cristallites sur substrat anisotrope (Cas de l'Au sur (100)CsCl)* (cristallites d'Au sur un plan (100)CsCl avec des angles d'ouverture de 8°),
- Niboucha R. (1997) *Mise en évidence de l'anisotropie d'un substrat par analyse de fonction de distribution radiale (Cas de l'Au sur (100)LiF)* (cristallites d'Au sur un plan (100)LiF avec des angles d'ouverture de 3°),
- Zaitseva Y. (1998) *Rôle du dépôt et du substrat lors de la mise en évidence de l'anisotropie d'un plan de clivage (Cas de l'Au et de l'Al sur (100)LiF et de l'Al sur (100)KF)* (cristallites d'Au sur un plan (100)LiF et sur un plan (100)LiCl, tous deux avec des dépôts d'Au et d'Ag, pour étudier l'anisotropie avec des angles d'ouverture de 1°).

Du travail de nos collègues, nous pouvons tirer d'une part une amélioration ; l'angle d'ouverture étant de plus en plus petit, au fur et à mesure que s'allègent les contraintes expérimentales, nous avons des fonctions de plus en plus précises. Nous travaillons avec un angle d'ouverture de 3° et nous espérons pouvoir le réduire à 1° très bientôt. D'autre part, nous avons concentré nos efforts sur des substrats anisotropes, d'où l'intérêt porté à ce dernier cas.

Le calcul des distances de centre à centre entre cristallites est le suivant : comme le montre la figure 2.5 on choisit une origine quelconque O . Par cet origine O , passe un axe OA_1 , qui correspond sur un cercle trigonométrique à la direction 0° . Cet axe partage en deux parties égales un cadran de 3° d'ouverture. Ce cadran constitue notre zone de travail pour la première fonction $g(R)$ orientée à 0° . A l'intérieur de cette zone de travail, on répète pour chaque cristallite le même processus : on choisit une origine O_i (i étant un entier allant de 1 à n). De cette origine, on trace un axe imaginaire parallèle à OA_1 qui divisera une portion de cercle de 3° d'ouverture et de 300 \AA de rayon. A l'intérieur de cette portion de cercle, on répertorie toutes les distances intercristallites par rapport

à O_i . La suite de la procédure est semblable à celle décrite pour le cas isotrope, à la différence près que toutes les portions de cercle dans cette zone de travail doivent être orientées à 0° , c'est-à-dire que chacune de ces portions de cercle doit avoir un axe de symétrie dirigé suivant 0° .

Avec toutes ces mesures de distances intercristallites pour une direction donnée, nous traçons notre première fonction de distribution radiale, g_1 . Nous verrons plus loin, pourquoi nous pouvons également la considérer comme une fonction de corrélation pour ce premier cadran C_1 . De même, nous pouvons tracer toutes les fonctions $g(R)$ que nous voulons, chacune correspondant à un cadran orienté dans une direction donnée et de même centre O .

Notre étude porte sur huit cadrans construits de cette manière, entre 0° et 45° , dans les directions 0° , 9.46° , 11.31° , 14.04° , 18.43° , 26.57° , 33.69° et 45° . Ces directions ont été choisies pour la simple raison qu'elles correspondent aux directions d'un ion de Br (ou Cs) avec ses plus proches voisins, dans un cadran de 45° d'ouverture. Le choix d'ouverture du cadran (45°) tient compte de la symétrie du plan $(100)BrCs$, c'est-à-dire qu'il n'est pas arbitraire. Dans le cas de Zaitseva Y. (1998) par exemple, l'ouverture du cadran a été choisie à 1° pour tenir compte de la structure présentée par les plans de clivage $(100)LiFl$ et $(100)LiCl$.

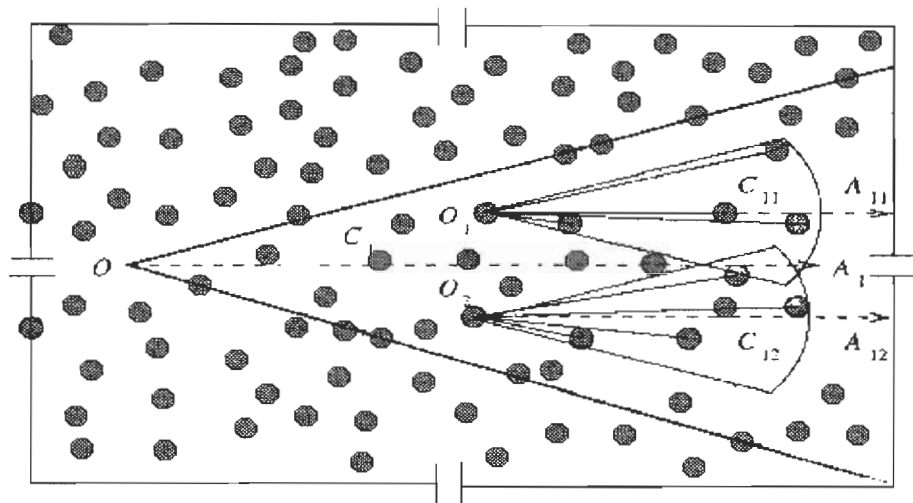


Figure 2.5: Mesure des distances intercrystallites à l'intérieur d'un cadran (cas anisotrope).

CHAPITRE 3

ÉQUATIONS DE BASE MENANT À LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE D'UN POINT DE VUE THÉORIQUE

3.1 Notion de physique statistique dans le cas d'un dépôt discontinu

En physique statistique, notre dépôt métallique d'*Au* peut-être vu comme un ensemble de particules (cristallites) interagissant entre elles, ce qui nous permet de considérer un système fermé et homogène, formé de N particules ponctuelles d'*Au* en équilibre dynamique, sur un plan de clivage de surface S ((100)*BrCs*), à une température T . On fait l'hypothèse que l'énergie potentielle totale est la somme de toutes les énergies ponctuelles de paire entre les particules i et j . Aussi la mobilité des particules, dans le cas qui nous intéresse, nous permet de considérer les liens cristallites-cristallites à ceux d'un fluide réel :

$$u(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}), \quad (3.1)$$

avec $u(r_{ij}) = u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ énergie potentielle mutuelle entre deux particules.

Soit k la constante de Boltzmann, on définit la fonction de partition Z telle que :

$$Z = \int_S \dots \int \exp[-u/kT] d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N \quad (3.2)$$

La probabilité que les particules $1, 2, \dots, N$ soient respectivement dans les éléments de surface $d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N$ est égale à :

$$\frac{\exp[-u/kT] d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N}{Z} \quad (3.3)$$

La probabilité $P^n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ que les particules 1, 2, ..., n soient respectivement dans $d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_n$ indépendamment de la configuration des $N - n$ particules restantes, est la somme de toutes les probabilités (équation 3.3) consistantes avec la configuration des particules 1 à n . Donc, cette probabilité est telle que :

$$P^n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int_S \dots \int \exp[-u/kT] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z} \quad (3.4)$$

La probabilité qu'une particule quelconque soit dans $d\vec{r}_1$, une deuxième dans $d\vec{r}_2$, ..., et une autre dans $d\vec{r}_n$, est :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N - n)!} \frac{\int_S \dots \int \exp[-u/kT] d\vec{r}_{n+1} d\vec{r}_N}{Z} \quad (3.5)$$

Le terme $\frac{N!}{(N - n)!}$ est issu du fait que nous avons N choix pour $d\vec{r}_1$, $N - 1$ choix pour $d\vec{r}_2$, ..., $N - n + 1$ choix pour $d\vec{r}_n$, donc au total,

$$N(N - 1) \dots (N - n + 1) = \frac{\overbrace{N(N - 1) \dots (N - n + 1)(N - n) \dots 3.2.1}^{N!}}{\underbrace{(N - n)(N - n - 1) \dots 3.2.1}_{(N - n)!}} \quad (3.6)$$

possibilités.

La normalisation de l'expression 3.5 donne la relation suivante :

$$\int_S \dots \int \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \frac{N!}{(N - n)!} \quad (3.7)$$

Une fois normalisée, la relation 3.7 peut être représentée physiquement. En prenant le cas $n = 1$, nous obtenons :

$$\int_S \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \quad (3.8)$$

D'autre part, notre système étant homogène, le point \vec{r}_1 à l'intérieur de la surface S n'est pas spécifié, tous les points étant équivalents pour le cas $n = 1$. En d'autres termes, la fonction $\rho^{(1)}(\vec{r}_1)$ est indépendante de \vec{r}_1 ; ce qui se traduit par :

$$\int_S \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \rho^{(1)} S \quad (3.9)$$

Des équations 3.8 et 3.9, nous en déduisons que $\rho^{(1)}$ représente le nombre de cristallites par unité de surface du substrat. Ainsi :

$$\rho^{(1)} = \frac{N}{S} = \rho \quad (3.10)$$

C'est une densité macroscopique qui se note simplement ρ .

3.2 De la fonction de corrélation à la fonction de distribution radiale

Si la probabilité de trouver la particule 1 dans l'élément de surface $d\vec{r}_1$ est indépendante de la probabilité de trouver la particule 2 dans l'élément de surface $d\vec{r}_2$, etc... , on peut écrire :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = [P^{(1)}(\vec{r}_1)] \dots [P^{(1)}(\vec{r}_n)] \quad (3.11)$$

Par contre, si les probabilités sont dépendantes l'une de l'autre, on doit introduire un facteur correcteur par rapport à la valeur de $P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$, lorsque les probabilités sont indépendantes. Ce facteur est connu sous le nom de fonction de *corrélation*, et se note $C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$. L'équation 3.11, devient à ce moment :

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = P^{(1)}(\vec{r}_1) \dots P^{(1)}(\vec{r}_n) C^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (3.12)$$

En termes physiques, cette relation devient :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \dots \rho^{(1)}(\vec{r}_n) g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (3.13)$$

Il existe une relation entre la fonction de corrélation $C^{(n)}$ et la fonction de distribution radiale $g^{(n)}$ puisque la seconde découle de la première. Cette relation est la suivante (Hill 1956) :

$$g^{(n)} = \frac{C^{(n)} N!}{N^n (N - n)!} \quad (3.14)$$

La combinaison des équations 3.10 et 3.13 nous donne la relation suivante :

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (3.15)$$

Lorsque n est égale à 2, la relation précédente devient :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.16)$$

avec

$$g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv g^{(2)}(\vec{r}_{12}) \quad (3.17)$$

Comme les forces intercrystallites de notre système sont centrales, la fonction de

corrélation $g^{(2)}(\vec{r}_{12})$ mène d'elle même à la fonction de distribution radiale $g^{(2)}(r)$. En effet, la fonction de corrélation $g^{(2)}(\vec{r}_{12})$ possède les mêmes propriétés que la fonction de distribution radiale $g^{(2)}(r)$, mais il a été prouvé qu'il vallait mieux travailler avec cette dernière, puisqu'elle peut être mesurée expérimentalement. C'est cette notion que nous allons examiner maintenant (voir section 3.3), en nous basant sur une démonstration de Guerchi D. (1994).

3.3 Représentation physique de la fonction de distribution radiale

Pour un fluide réel, $\rho^{(2)}$ dépend uniquement de la distance intercristallites $\vec{r}_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ puisque les forces mises en jeu sont centrales. L'équation 3.16 devient simplement :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_{12}) = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_{12}), \quad (3.18)$$

prenant l'équation 3.7 pour $n = 2$, on obtient :

$$\int \int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 = N(N-1) \quad (3.19)$$

Si un cristallite particulier est fixé au point r_1 dans $d\vec{r}_1$, à l'intérieur de la surface S , la probabilité d'observer un deuxième cristallite (non spécifié) dans $d\vec{r}_2$, est égale (sachant que les points \vec{r}_2 à l'intérieur de S sont équivalents) à :

$$\rho \int_S g^{(2)}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} = (N-1) \quad (3.20)$$

On remarque que si on intègre sur la surface S toute entière, on peut rencontrer $(N-1)$ cristallites, c'est-à-dire que nous avons bien $(N-1)$ choix pour le deuxième cristallite. Nous avons dit que la fonction de corrélation $g^{(2)}(\vec{r}_{12})$ possédait les mêmes propriétés que la fonction $g^{(2)}(r)$, c'est la raison pour laquelle nous allons omettre par la suite l'exposant 2 de cette dernière fonction pour passer à une définition générale de la fonction de distribution radiale.

Cas général

Le nombre moyen de cristallites se trouvant à une distance comprise entre r et $r+dr$ (voir appendice A), d'un cristallite spécifié, s'écrit :

$$\langle N \rangle = \rho g(r) 2\pi r dr \quad (3.21)$$

Nous rappelons que ρ représente le nombre de cristallites par unité de surface sur un plan de clivage. Cette relation caractérise la fonction de distribution radiale $g(r)$, puisque :

$$\rho(r) = \frac{\langle N \rangle}{2\pi r dr} \quad (3.22)$$

avec $\rho(r)$ la densité moyenne de cristallites compris dans un anneau d'épaisseur dr et de rayon r autour de la particule prise comme origine. Donc, la fonction de distribution radiale $g(r)$ peut simplement s'écrire :

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (3.23)$$

L'équation 3.23 caractérise bien la fonction de distribution radiale expérimentale $g(r)$ que l'on peut mesurer tel qu'expliqué au chapitre 2 (voir page 19).

CHAPITRE 4

ANALYSE NUMÉRIQUE DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION RADIALES

Nous pouvons maintenant passer à l'analyse des fonctions de distribution radiale, grâce aux données expérimentales suffisamment précises selon la technique développée précédemment. Cette analyse se fait en intégrant la fonction de distribution radiale dans des expressions mathématiques précises. En utilisant certaines procédures numériques, on en déduit le potentiel d'interaction intercristallites (ou potentiel entre paire de cristallites), puis la force d'interaction ainsi que la barrière d'activation intercristallite et le facteur d'efficacité (ou facteur de réussite à l'acte de coalescence).

4.1 Équation de Born, Green et Yvon

L'équation 4.1 ci-dessous représente l'approximation de Born–Green–Yvon que nous allons nommer dorénavant approximation de BGY à deux dimensions,

$$u(R) = kT \ln g(R) + \rho I_{BGY}(R), \quad (4.1)$$

$$I_{BGY}(R) = \int_0^{+\infty} \frac{u'(s)}{kT} g(s) K_{BGY}(R, s) ds, \quad (4.2)$$

$$K_{BGY}(R, s) = \frac{1}{2} \int_{|R-s|}^{R+s} r [g(r) - 1] [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr, \quad (4.3)$$

avec :

$$Z_1 = \frac{R^2 - (S^2 + r^2)}{2rs}, \quad (4.4)$$

et

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - R^2)}{2rsR^2}, \quad (4.5)$$

où $g(R)$ est la fonction de distribution radiale, $u(R)$ le potentiel d'interaction entre cristallites, k la constante de Boltzmann, T la température du substrat lors de la mise en équilibre, ρ le nombre de cristallites par unité de surface, R la distance entre la paire 1,2 de cristallite, r et s les variables représentant les coordonnées d'un troisième cristallite par rapport aux deux premiers, comme le montrent les figures 4.1 et 4.2. Les équations ci-dessus relient le potentiel d'interaction $u(R)$ à la fonction de distribution radiale $g(R)$ qui peut être mesurée expérimentalement.

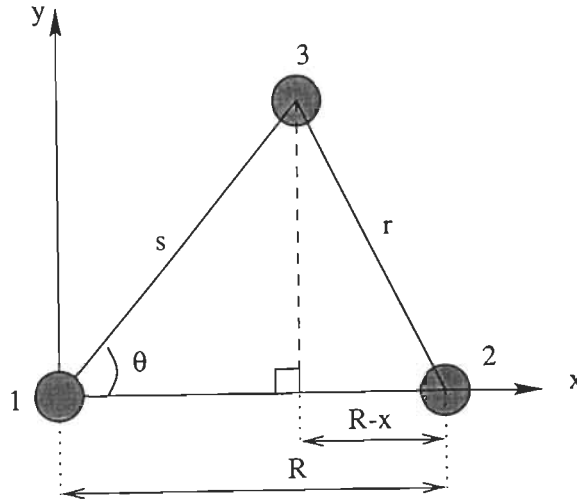


Figure 4.1: Variables s , r et R en coordonnées polaires.

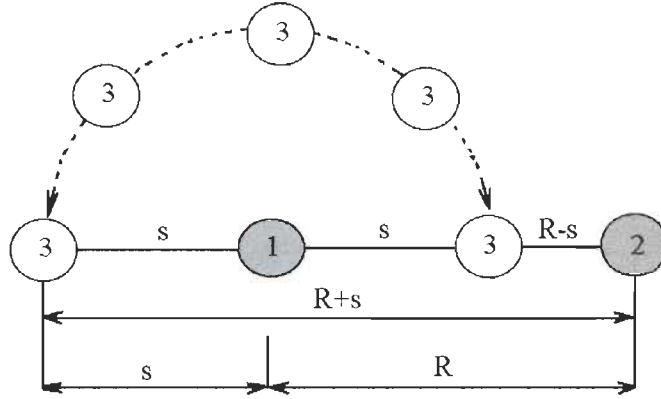


Figure 4.2: Positions possibles du troisième cristallite par rapport la paire 1,2.

4.2 Description de la méthode d'analyse

Le but de la méthode de résolution des équations de BGY est de déterminer le potentiel $u(R)$ à partir de $g(R)$. Pour pouvoir résoudre l'équation 4.1, il faut en premier lieu évaluer l'équation 4.3 avec ses limites d'intégration. En second lieu on doit procéder à une itération entre les équations 4.1 et 4.2 à partir d'un potentiel initial donné. L'itération s'arrête lorsqu'une condition (éq.4.7, p.38) est satisfaite. D'après ce qui vient d'être expliqué et en regardant les équations de BGY dans l'ordre de résolution, on remarque qu'il faut absolument connaître $g(R)$ pour obtenir le potentiel $u(R)$.

4.2.1 Évaluation de K_{BGY}

Cette évaluation nécessite un bon choix des bornes des l'intégrales (voir éq.4.1 et éq.4.2), dans le but de respecter les limites physiques imposées par les dimensions réelles des cristallites :

- la borne inférieure $|R - s|$ est toujours supérieure ou égale à 50 \AA , à cause de l'encombrement stérique de la collection de cristallites ($\langle d \rangle = 50 \text{ \AA}$),

- la borne supérieure ($R+s$), est choisie de façon à encadrer les effets non nuls de l'intégrant. La distance pour laquelle les interactions entre cristallites sont négligeables est de 300 Å.

L'évaluation de $K_{BGY}(R, s)$ indépendamment de la procédure itérative, nécessite une série de données sur la fonction de $g(R)$. Pour ce faire nous faisons une interpolation des données expérimentales de $g(R)$, en tenant compte de ses caractéristiques principales telles que : la pente de la courbe à l'origine, la position du premier maximum, les points d'inflexion, la queue de la courbe et le zéro de la fonction pour $R = 50$ Å. Cette dernière valeur représente la distance minimum comprise entre deux cristallites qui seraient en contact, puisqu'il s'agit également du diamètre moyen de la collection de cristallites, comme le montre la figure 4.3.

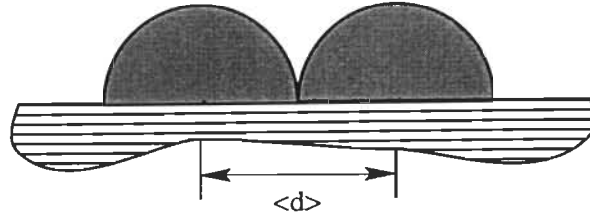


Figure 4.3: Distance limite entre deux cristallites.

4.2.2 Évaluation de la boucle itérative I_{BGY} - potentiel $u(\mathbf{R})$

Une fois $K_{BGY}(R, s)$ évalué, l'équation 4.2 est réduite à une simple équation intégrale dont on choisit les bornes en fonction de celle de l'équation 4.3. On procède alors à l'itération. Cependant, comme pour toutes méthodes itératives, on a besoin d'une condition initiale pour démarrer le processus. En analysant les différentes valeurs de la densité surfacique de cristallites ρ déposés sur le substrat, on constate que

le deuxième terme de droite de l'équation 4.1 est relativement faible par rapport au premier. On peut donc négliger le terme contenant ρ devant le premier terme de droite de l'équation 4.1 et commencer le processus d'itération avec le potentiel initial $u_0(R)$ suivant :

$$u_0(R) = -kT \ln[ig(R)], \quad (4.6)$$

$ig(R)$ étant l'interpolation de la fonction $g(R)$ mesurée expérimentalement. Ce potentiel initial $u_0(R)$ permet d'évaluer un potentiel de paire qui sera à son tour introduit dans l'équation 4.2, permettant de calculer I_{BCY} . Une boucle itérative est ainsi créée entre les équations 4.1 et 4.2, jusqu'à ce que le potentiel final soit stationnaire, et satisfasse la condition suivante :

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^N |u_k(R_j) - u_{k-1}(R_j)| < 10^{-4} \quad (4.7)$$

où u_{k-1} et u_k correspondent respectivement au potentiel d'interaction obtenu après la $(k-1)^{ième}$ et la $k^{ième}$ itération. L'expérience montre que la condition 4.7 est vite atteinte. A titre d'exemple, prenons le cas de la fonction $g_2(R)$ (voir appendice C, page 71). Les résultats obtenus pour ε après chaque itération, sont les suivantes :

- pour $k = 1$, $\varepsilon = 0.15192$;
- pour $k = 2$, $\varepsilon = 0.00031$; et
- pour $k = 3$, $\varepsilon = 3.56 \cdot 10^{-7}$.

La valeur de ε décroît d'un facteur de l'ordre de 10^{-3} après chaque itération, ce qui est extrêmement rapide.

4.3 Interpolation de la fonction de distribution radiale

Dans notre analyse numérique, il est approprié d'introduire la notion de fonction approximative. L'idée de base est que ces fonctions peuvent être obtenues grâce à une interpolation. Nous avons étudié deux types d'interpolations que nous aborderons ci-après, dans le but de trouver une fonction $g(R)$ qui se rapproche

le plus possible des valeurs expérimentales initialement données, puis de calculer le potentiel $u(R)$ à partir des équations de BGY. De tels calculs demandent une préparation adéquate que nous allons examiner.

4.3.1 Description des outils nécessaires à la procédure d'interpolation

L'utilisation du logiciel *Mathematica*, permet de faire des calculs numériques avec des codes de programmation relativement simples. Dans ce logiciel, la commande d'interpolation reproduit le modèle d'interpolation polynomiale de Newton. Cette commande, définit comme **Interpolation**[data] [variable] lisse une collection de données expérimentales.

4.3.2 Interpolation linéaire

L'interpolation linéaire de données expérimentales crée une fonction approximative ($g(R)$), dont la représentation graphique est une courbe présentant des singularités. La fonction obtenue grâce à l'interpolation linéaire peut être définie en tout point, mais elle engendre des erreurs importantes dans le calcul du potentiel $u(R)$. En effet, lors de dérivation, ces interpolations provoquent des erreurs importantes dans les calculs numériques.

4.3.3 Interpolation non linéaire

Comment adapter la méthode d'interpolation à notre problème physique, afin de minimiser les erreurs et rendre la programmation de ce cas la plus simple possible ? La méthode d'interpolation non linéaire peut répondre à cette question. Nous pouvons adapter un modèle théorique aux données expérimentales. Une des difficultés était de créer un modèle le plus semblable possible à la fonction étudiée. Ce travail fastidieux fait par des collègues (voir Essid M. (1994), Guerchi D.(1995), Robado C. (1995)), a abouti au modèle suivant :

$$g(R) = F - (AR^{-B})\exp[-C(R - 1)] \cos[DR - E], \quad (4.8)$$

dans lequel A, B, C, D, E et F sont des constantes. Il existe une commande appelée **NonlinearFit** qui permet de trouver la valeur de ces constantes en fonction des données expérimentales. Ainsi, la fonction $g(R)$ obtenue, bien qu'approximative, est spécifique du notre système étudié et se rapproche suffisamment bien de ce que l'on est en droit d'attendre d'un calcul numérique.

4.3.4 Ordre d'interpolation

Avec la commande **Interpolation**, il existe une option, (**InterpolationOrder**), permettant de choisir le degré des polynômes utilisés lors de l'interpolation linéaire. L'ordre d'interpolation est de 3 par défaut. En effet, en choisissant l'option **InterpolationOrder** → 1, on obtient une courbe formée de petits segments de droites. Par contre en élevant l'ordre d'interpolation à 3, le système utilisera un modèle cubique ; la courbe de la fonction que l'on cherche à déterminer sera plus lisse. On peut également choisir un ordre d'interpolation supérieur à 3, si la courbe n'est pas assez lisse. Dans notre cas, il est égal à 4. Cette option est nécessaire dans le cas des interpolations linéaires, mais pas dans le cas des interpolations non-linéaires.

4.3.5 Conclusion

Ces deux méthodes ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Dans notre souci de rigueur, nous avons appliqué les deux méthodes à notre modèle afin de savoir laquelle conviendrait le mieux.

Remarque :

- la faiblesse de la méthode linéaire vient du fait qu'elle fournit une fonction de distribution constituée de segments reliant les points expérimentaux. Par conséquent, nous perdons de l'information. Cependant, son avantage est qu'elle ne présente aucune singularité telle que des points d'inflexion, ce qui n'est pas le cas de la dérivée d'une telle interpolation.

- la faiblesse de la méthode non-linéaire vient du fait que nous obtenons une fonction de distribution qu'il faut modifier. Dans le cas contraire, elle bloque dès la première dérivation dans la boucle itérative I_{BCY} . Ceci est principalement dû à la présence de point d'inflexion. Cependant, la fonction obtenue une fois linéarisée dans la zone à problème (voir chapitre suivant), est beaucoup plus maniable, ce qui est primordial pour la suite de notre analyse numérique. C'est donc ce type d'interpolation que nous avons privilégié.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET INTERPRETATIONS

Les fonctions de distribution radiales ont été mesurées selon la méthode expliquée au chapitre 2. De ces fonctions $g(R)$, on sait maintenant extraire le potentiel $u(R)$, d'après la méthode utilisée au chapitre 4 et on sait également comment ces deux fonctions sont liées (voir chapitre 3). Nous avons toutes les données pour étudier le potentiel des huit fonctions $g(R)$ et analyser les fonctions qui en découlent. Une attention particulière sera portée à l'analyse des discordances paramétriques qui sont directement liées à l'anisotropie du substrat et du dépôt étudié.

5.1 Présentation des données expérimentales

Le plan de clivage $(100)BrCs$ sur lequel ont été condensés les cristallites d' Au est un réseau cristallin composé d'ions brome (Br^+) et d'ions de césium (Cs^-). Les rayons ioniques de ces deux éléments sont respectivement de 1.96 Å et de 1.67 Å. La structure cubique centrée du substrat nous permet de déduire son paramètre de maille a qui est égal à 4.19 Å. Comme le montre la figure 5.1, le plan d'accrolement du cristallite d' Au présente un arrangement (111) (Métois J. J. et al., 1972) et sa distance interatomique ou "paramètre de maille" b est égale à 2.88 Å.

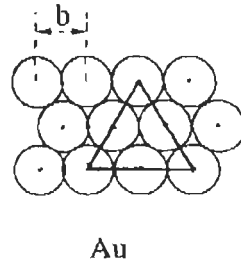


Figure 5.1: Plan d'accrolement (111)Au.

5.2 Discussion

Nous avons déjà abordé la notion d'anisotropie au chapitre 2 (voir page 23) et nous avons vu pourquoi et comment on doit vérifier l'anisotropie de certaines propriétés. Nous pouvons maintenant la mettre en évidence en provoquant une perturbation élastique à la surface du matériau considéré, comme l'a montré Cabrera N. (1965). Ainsi lorsque les cristallites d'*Au* sont accolés sur le plan (100)*BrCs*, il en résulte une déformation dans le dépôt et le substrat afin que les paramètres de l'épitaxie s'adaptent dans l'interface. Cette déformation est différente suivant la direction [001], de celle induite dans la direction [011].

Cela est d'autant plus vrai que la structure *c.c* du cristal *BrCs* indique une "disposition" atomique différente suivant ces 2 directions cristallographiques. De plus, ces champs de déformations (ou champs de contraintes) ne sont pas uniformes. Ils ressemblent à une *rosette* en surface (voir figure 5.2), mais sont d'une toute autre forme en profondeur (voir figure 5.3). Comme l'ont montré Geguzin YA. E. (1974), Matsokin V. P. (1993) puis Zaitseva Y. (1997) le champ de contraintes engendré par le cristallite sur le substrat s'étend bien au-delà des dimensions réelles du cristallite et possède une forme anisotrope et symétrique. Cette anisotropie se traduit par des fonctions de distribution radiales en fonction de la direction considérée.

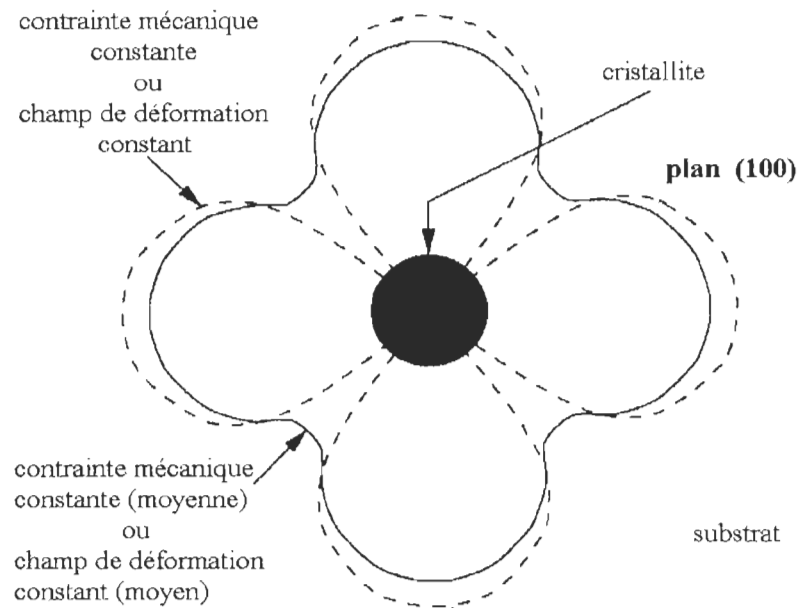


Figure 5.2: Rosette de frittage due aux champs de déformation (vue de dessus).

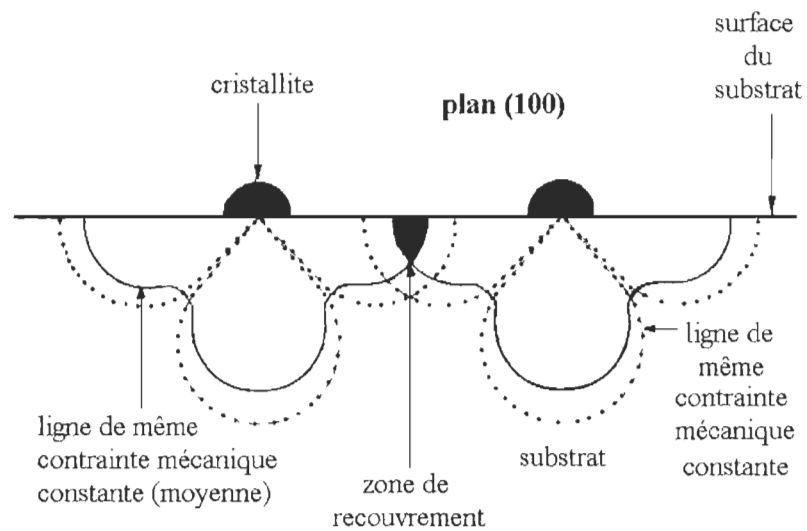


Figure 5.3: Rosette de frittage due aux champs de déformation (vue transversale)

5.3 Fonction de distribution radiale

Les fonctions de distribution ont été mesurées dans huit cadrans différents d'ouverture (α) de 1° , dans un champs d'angle (β) de 45° , les cadrans étant orientés dans les directions respectives des huit premiers voisins (ou plus proches voisins) d'un cristallite donné.

Lorsque l'on mesure la fonction de distribution radiale de façon expérimentale, on ne peut pas prévoir l'orientation prise par les cristallites sur le substrat par rapport à celle des cadrans étudiés. C'est pourquoi, nous devons en décider arbitrairement. Ce sera l'orientation des cadrans étudiés qui sera notre principale référence.

Sur les figures 5.4, 5.5 et 5.6 (voir pages 46 et 47), nous avons superposé les courbes des huit fonctions de distribution radiales repérées en fonction de leur orientation, par rapport au cristallite pris comme origine (voir tableau 5.1, page 46). Ces huit fonctions $g(R)$ ont été tirées des données expérimentales regroupées dans un tableau, qui peut être consulté dans l'appendice C, page 71. L'allure de ces fonctions de distribution radiales vient confirmer le caractère anisotrope des interactions entre cristallites sur le plan (100)*BrCs*. En effet, on note que le premier maximum de chaque fonction a une amplitude différente.

Dans les travaux de Essid M. (1994), on trouve une explication intéressante à cela, qui se résume par : l'amplitude du maximum est directement reliée à la densité ρ (nombre de cristallites par unité de surface) de l'échantillon étudié ou au potentiel d'interaction intercristallite. Comme on a déterminé chaque fonction $g(R)$ avec le même échantillon de *BrCs*, la densité ρ est constante tout au long de cette étude. On en déduit que le potentiel $u(R)$ influe sur l'amplitude du premier maximum de la fonction $g(R)$, ce qui n'est pas surprenant puisque les fonctions $g(R)$ et $u(R)$ sont liées, comme nous l'avons montré au chapitre 4.

Ainsi, la suite logique de ce paragraphe est l'étude des potentiels correspondant aux fonctions $g(R)$ mesurées expérimentalement, afin d'en savoir plus sur le système dépôt/substrat étudié.

Tableau 5.1: Fonctions de distribution radiales en fonction de la direction cristalline.

Fonction de distribution radiale $g(R)$	orientation azimutale des cristallites ($^{\circ}$)	direction [hkl]
g_1	9.46°	[016]
g_2	11.31°	[015]
g_3	14.04°	[014]
g_4	33.69°	[023]
g_5	18.43°	[013]
g_6	26.57°	[012]
g_7	45°	[011]
g_8	0°	[001]

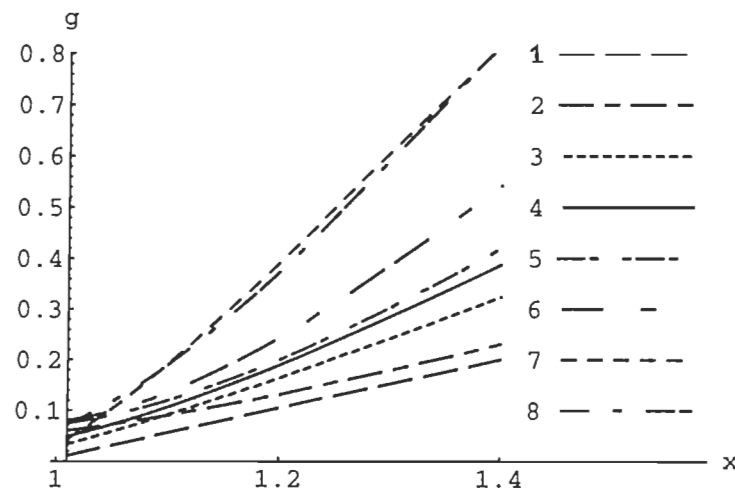


Figure 5.4: Fonctions de distribution radiales $g_1, g_2, g_3, g_4, g_5, g_6, g_7$ et g_8 , pour $x=R/d$, variant de 1.01 à 1.4.

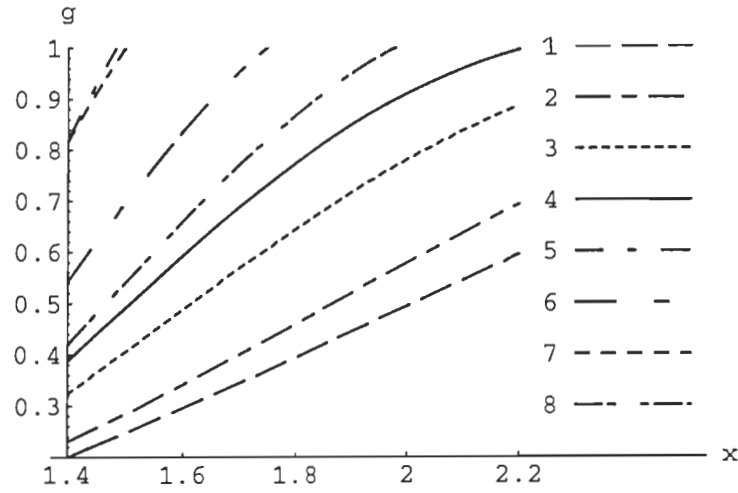


Figure 5.5: Fonctions de distribution radiales g_1 , g_2 , g_3 , g_4 , g_5 , g_6 , g_7 et g_8 , pour x variant de 1.4 à 2.2.

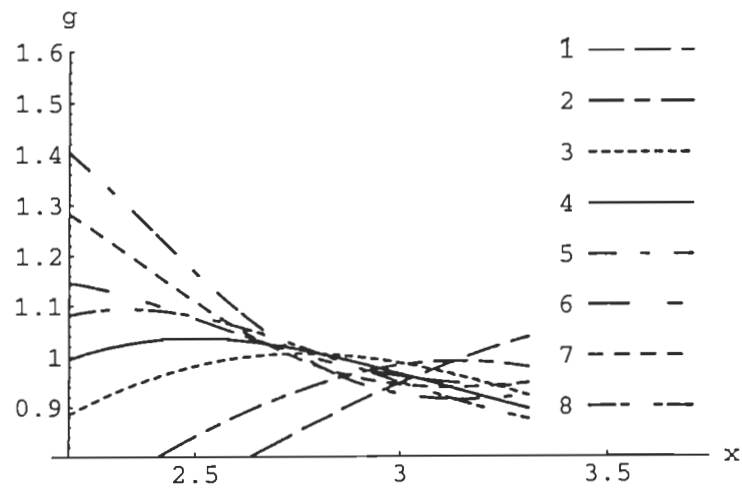


Figure 5.6: Fonctions de distribution radiales g_1 , g_2 , g_3 , g_4 , g_5 , g_6 , g_7 et g_8 , pour x variant de 2.2 à 3.3.

5.4 Potentiel d'interaction entre cristallites $u(R)$

Les courbes des potentiels $u(R)$ correspondant aux fonctions de distribution $g(R)$ déterminées précédemment sont superposées dans les figures 5.7, 5.8 et 5.9. On peut remarquer que le potentiel tend vers la valeur zéro quand $x \rightarrow 3$ (c'est-à-dire quand $r \rightarrow 150 \text{ \AA}$, x étant égal à $\frac{r}{\langle d \rangle}$), et possède une valeur différente de l'infini quand on s'approche de $x = 1$ (ou $r = 50 \text{ \AA}$). Comme l'a montré Guerchi D. (1995), le potentiel minimum pour une direction donnée représente la position la plus probable du premier voisin. Plus cette position se rapproche de l'origine, plus ce potentiel minimum est important. Ce potentiel minimum est différent pour chaque fonction de distribution radiale, sauf pour les fonctions g_1 et g_3 où il est quasiment inexistant. Il semble évident que la position du premier voisin ne soit pas bien définie pour ses deux fonctions.

Les différents puits de potentiel mettent en évidence l'anisotropie des déformations induites par les cristallites dans le substrat. Il apparaît clairement que la direction d'approche des cristallites est un facteur important dans le processus de la coalescence dynamique.

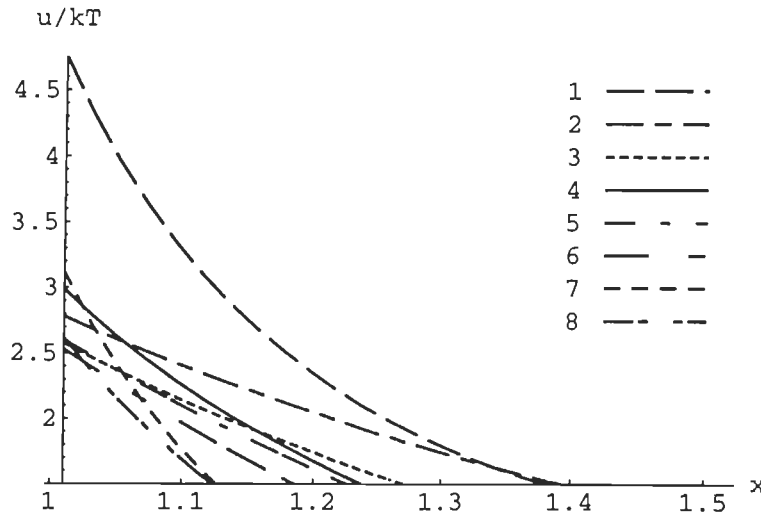


Figure 5.7: Potentiels d'interaction entre paires obtenus à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 5.4 en fonction de x ($1 \leq x \leq 1.4$).

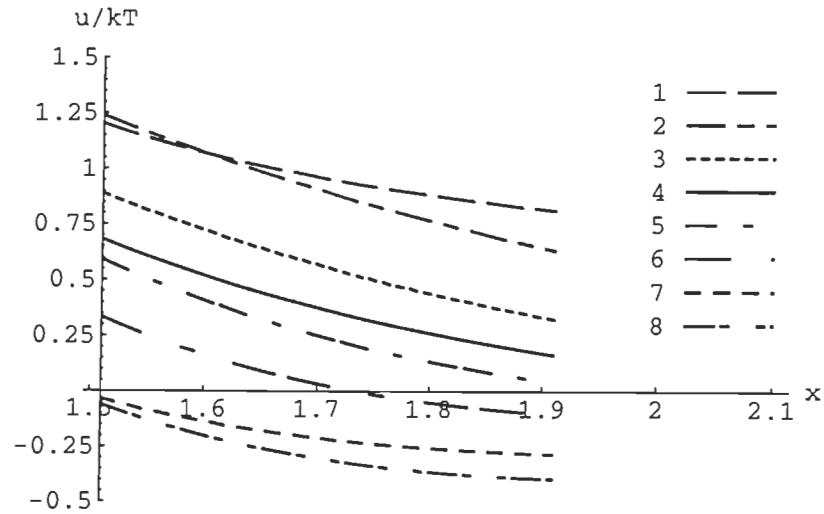


Figure 5.8: Potentiels d'interaction entre paires obtenus à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 5.5 en fonction de x ($1.4 \leq x \leq 1.9$).

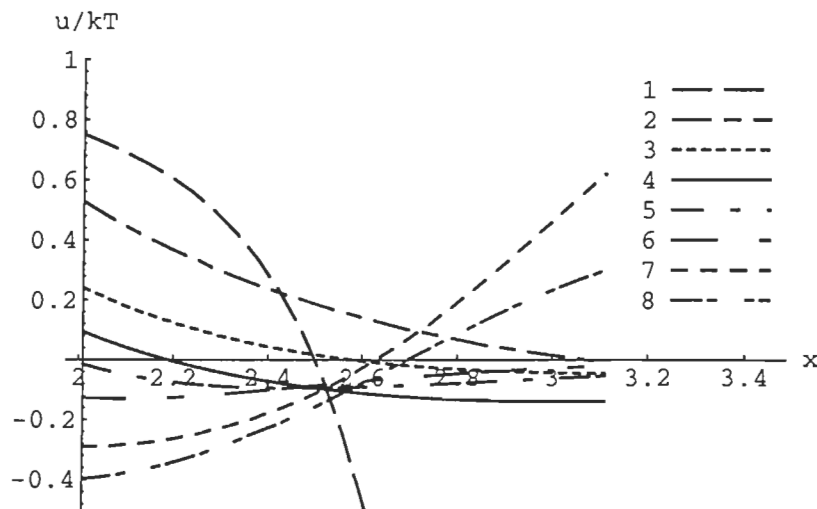


Figure 5.9: Potentiels d'interaction entre paires obtenus à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 5.6 en fonction de x ($2 \leq x \leq 3.1$).

Tableau 5.2: Valeur de $\frac{u_{max}}{kT}$ pour $x = 1.01$, de $\frac{u_{min}}{kT}$ et de l'abscisse de $\frac{u_{min}}{kT}$ en valeur normalisée ($x_{u_{min}}$), puis en angström ($r_{u_{min}}$).

Potentiel	$\frac{u_{max}}{kT}(x = 1.01)$	$\frac{u_{min}}{kT} \cdot 10^{-2}$	$x_{u_{min}}$	$r_{u_{min}}(\text{\AA})$
$u_1(x)$	4.8	$\rightarrow 0$	—	—
$u_2(x)$	2.8	-7	4	198
$u_3(x)$	3.5	$\rightarrow 0$	—	—
$u_4(x)$	3	-14	3	151
$u_5(x)$	2.6	-9.5	2.5	122.5
$u_6(x)$	2.5	-13	2	105
$u_7(x)$	3.1	-30	2	100.5
$u_8(x)$	2.6	-40	2	98

Le tableau 5.2, présente un récapitulatif des différentes caractéristiques des potentiels obtenus par analyse numérique. Le puit de potentiel est centré autour de $x = 2.3$. Ce puit, d'une façon générale est peu profond, ce qui permet de dire que le deuxième cristallite n'aura aucun mal à se libérer de ce puit pour se déplacer. Par contre, il est rare d'amener deux cristallites en contact ($x = 1$) et de provoquer un acte de coalescence, à moins d'avoir une énergie suffisante afin de surmonter une telle barrière de potentiel.

Dans le cas des travaux de Guerchi D. (1995) et Robado C. (1995), l'ouverture très grande (60°) des cadrans, ne permettait pas de mettre en évidence l'anisotropie du système avec certitude. Maintenant nous pouvons le faire. Chaque potentiel obtenu, est un potentiel d'interaction bien ciblé étant donné que l'angle d'ouverture des cadrans est réduit à 1° .

5.4.1 Discussion

Zanghi J.C. (1976) a montré que les cristallites d'*Au* constituaient une collection mobile grâce à une expérience que l'on peut résumer de la façon suivante : un champ électrique continu tangentiel à la surface du substrat modifie la fonction $g(R)$ trouvée sans champ. Ici, le champ électrique appliqué induit dans les

cristallites des dipôles électriques, modifiant ainsi leurs interactions. Le champ électrique à nouveau ramené à la valeur nulle restitue la distribution d'origine.

On peut faire une analogie entre cette expérience qui relève du domaine électrique et une autre expérience indépendante faite par Zanghi J.C. (1974) permettant d'établir le même phénomène de translation des cristallites d'*Au* grâce à la mécanique statistique. L'expérience a montré qu'une collection de cristallites est mobile au-dessus d'une certaine température, d'ailleurs modérée. Ceci nous permet de comparer l'énergie potentielle d'un cristallite (par rapport à un autre pris comme référence) à celle d'un dipôle électrique.

Des expériences précédentes nous en déduisons une classification suivant deux catégories de courbes de potentiels :

- les potentiels correspondant aux fonctions u_2 , u_4 , u_5 , u_6 , u_7 , et u_8 sont le résultat d'une force répulsive et d'une force attractive (voir figure 5.10, page 52) entre cristallites.
- les potentiels correspondant aux fonctions g_1 et g_3 sont uniquement le résultat d'une force répulsive entre cristallites.

Dans ce dernier cas, nous pouvons dire après examen du tableau 5.3, que ni la direction cristallographique considérée, ni la distance entre les deux cristallites interagissant mutuellement, ne peuvent expliquer le fait que les potentiels des fonctions u_1 et u_3 soit uniquement de type répulsif. Si on regarde la valeur de chaque potentiel en $x = 1.01$ (c'est-à-dire quand un cristallite quelconque est proche du contact avec le cristallite de référence) du tableau 5.2 (page 50), on remarque que ces potentiels présentent les barrières de potentiel les plus élevées. Il semble nécessaire de continuer l'étude de ces deux fonctions pour savoir quels sont les paramètres dont elles dépendent directement (cela peut être dû à la force $f(x)$, ou bien à la barrière d'activation ΔG et le facteur d'efficacité δ ou encore à la discordance paramétrique).

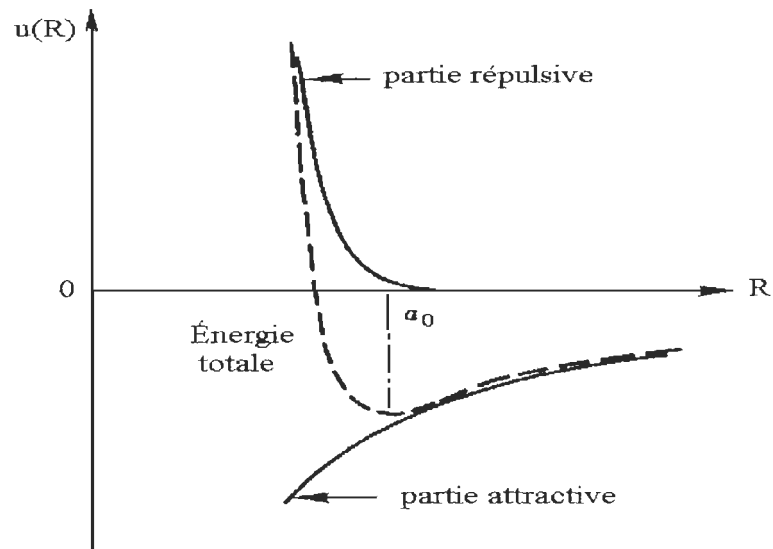


Figure 5.10: La courbe en pointillé montre l'énergie potentielle $u(R)$ intercristallite où la composante attractive est présente.

Tableau 5.3: Composantes des potentiels $u(R)$ en fonction de leur orientation et de leur paramètre de maille respectifs.

potentiels en fonction de leur orientation en ($^{\circ}$)	paramètre de maille a' du BrCs en (\AA)	composantes du potentiel $u(R)$
$u_1(9^{\circ}46)$	25.49	répulsive
$u_2(11^{\circ}31)$	21.36	répulsive et attractive
$u_3(14^{\circ}04)$	16.23	répulsive
$u_4(33^{\circ}69)$	15.10	répulsive et attractive
$u_5(18^{\circ}43)$	13.25	répulsive et attractive
$u_6(26^{\circ}57)$	9.37	répulsive et attractive
$u_7(45^{\circ})$	5.92	répulsive et attractive
$u_8(0^{\circ})$	4.19	répulsive et attractive

5.5 Force d'interaction

Le potentiel intercrystallite est composé de deux parties; l'une résultant d'une force répulsive, l'autre résultant d'une force attractive. Zanghi J.C. et al.(1975) ont montré que cette force d'interaction entre cristallites, est liée au diamètre moyen des cristallites, $\langle d \rangle$, et à un facteur dépendant des discordances paramétriques entre dépôt/substrat, ainsi que de leurs constantes élastiques.

Lorsque $R \simeq 50 \text{ \AA}$ ($x \simeq 1$), la force d'interaction $f(x)$, prend uniquement en considération une contribution répulsive, comme le montre la figure 5.11 (page 54). Ceci vérifie l'hypothèse selon laquelle deux cristallites en contact (ou presque) ont tendance à se repousser. D'ailleurs, la figure 5.7 (page 48) met en évidence cette hypothèse, puisque $x = 1$ correspond à la distance intercrystallite moyenne. Si on regarde les figures 5.12 et 5.13 (page 54), on remarque que la force décroît progressivement entre $R = 60 \text{ \AA}$ et $R = 100 \text{ \AA}$, et tend à s'annuler tout en restant positive. Ceci montre que la force d'interaction intercrystallite est faible dans cet intervalle. Là encore, la fraction attractive de la force est inexistante. Au delà de $R = 100 \text{ \AA}$ (c'est-à-dire quand R est deux fois supérieur au diamètre moyen $\langle d \rangle$ entre cristallites), la force d'interaction intercrystallite est négligeable. Dorénavant, on s'intéressera uniquement à la zone répulsive de $f(x)$, comprise entre $R = 50 \text{ \AA}$ et $R = 100 \text{ \AA}$.

Si on compare les courbes des fonctions $f(x)$ superposées dans les figures 5.11, 5.12 (page 54) et 5.13 (page 55) correspondant aux huit fonctions $g(R)$ étudiées, nous constatons qu'elles ont toutes la même allure quoique distinctes, exception faite de la courbe de F_1 .

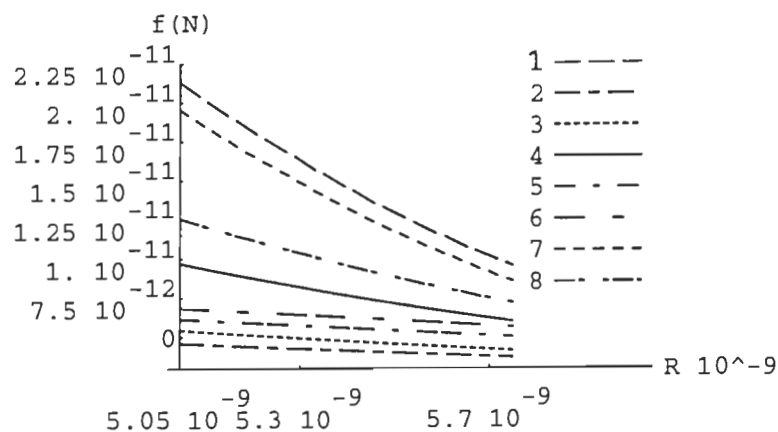


Figure 5.11: Force d'interaction entre paire de cristallites correspondant aux potentiels de la figure 5.7 en fonction de R en \AA .

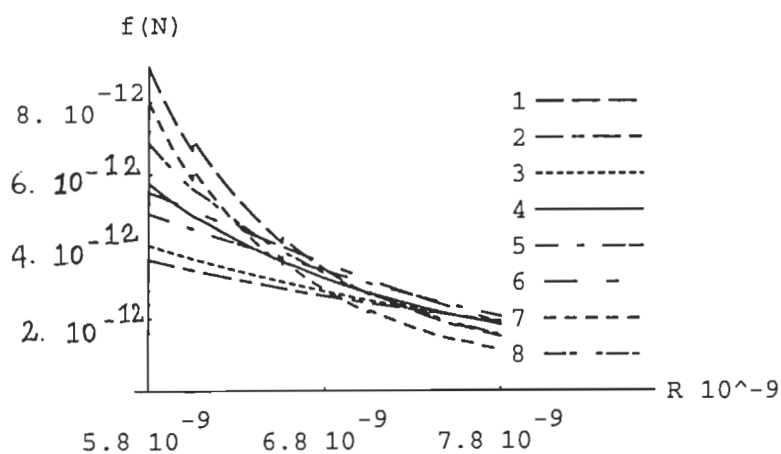


Figure 5.12: Force d'interaction entre paire de cristallites correspondant aux potentiels de la figure 5.8 en fonction de R en \AA .

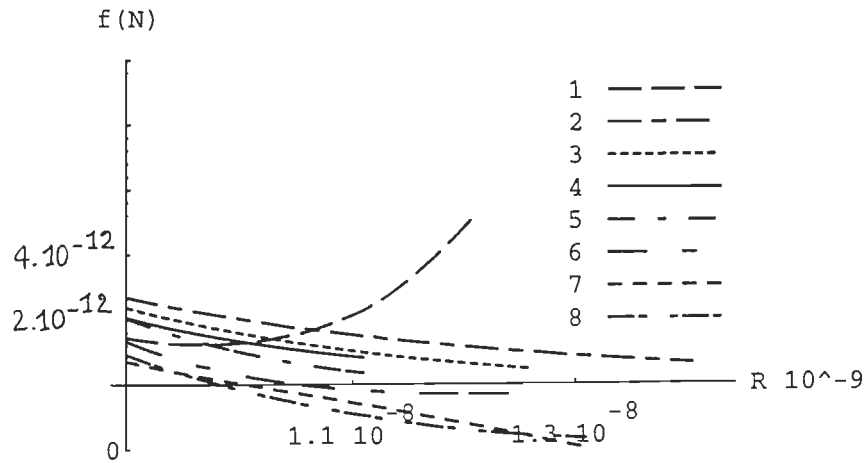


Figure 5.13: Force d'interaction entre paire de cristallites correspondant aux potentiels de la figure 5.9 en fonction de R en \AA .

5.5.1 Discussion

L'allure mathématique des potentiels rappelle une interaction entre dipôles d'intensité kR^{-7} portés par les cristallites. Ces dipôles sont de nature élastique. Le champ de déformations induit dans le plan $(100)BrCs$ décroît tout comme le potentiel en fonction de la distance entre une paire de cristallites. De ce fait, deux cristallites dont les champs de déformation se superposent, doivent subir une répulsion à courtes distances. On constate que la force agissant sur un cristallite est elle aussi liée au champ de contraintes dû à la discordance paramétrique entre le dépôt et le substrat, ce qui ne devrait pas nous étonner.

5.6 Barrière d'activation et facteur de réussite à l'acte de coalescence

Le phénomène de coalescence dynamique entre cristallites peut maintenant se concevoir en présence d'interactions. La fréquence de rencontre de deux cristallites mobiles doit être proportionnelle selon la théorie des collisions binaires à δDc^2 où D est le coefficient de diffusion des cristallites et c leur concentration.

Le facteur de réussite à l'acte de coalescence δ s'avère être indépendant de la température du système dépôt/substrat. Ce facteur a été mesuré expérimentalement par Métois J.J. et al. (1974) et vaut environ 10^{-6} .

Quelle que soit la nature de la force d'interaction répulsive, on sait que tous les chocs intercristallites ne peuvent pas mener à l'acte de coalescence. Une barrière d'activation ΔG doit être surmontée au cours du choc pour mener à un acte de coalescence dynamique. Cette dernière peut être calculée grâce à la force d'interaction :

$$\Delta G = \int_{x=1}^{x=\infty} f(x)dx \quad (5.1)$$

De cette activation résulte un facteur de réussite δ qui peut s'écrire :

$$\delta = \exp\left[\frac{-\Delta G}{R^*T}\right] \quad (5.2)$$

où R^* est la constante des gaz parfait et T est la température de mise en équilibre de la collection de cristallites (température de *recuit*). En effet, les produits de la coalescence dynamique (cristallites $(100)Au$) sont des édifices immobiles sur le substrat.

Si nous regardons le tableau 5.4 (page 57), nous constatons que la barrière d'activation à surmonter est relativement faible pour toutes ces fonctions puisqu'elle est de l'ordre de 10^{-20} Joules. Cela implique des facteurs d'efficacité de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} . On s'attendait à trouver une valeur de l'ordre de 10^{-6} pour δ d'après la théorie de la coalescence dynamique. Il y a donc un décalage important entre les δ obtenus lors d'une coalescence dynamique et ceux découlant d'une analyse statistique.

Il convient d'aller plus loin et de calculer le *misfit* correspondant à chaque fonction de distribution, pour savoir si la cause de ces résultats expérimentaux serait liée de façon directe à la structure des mailles cristalline de l'*Au* et du *BrCs*.

Tableau 5.4: Barrière d'activation et facteur d'efficacité en fonction de leur orientation d'approche et de leur fonction de distribution respectives.

fonctions de distribution en fonction de leur orientation azimutale en ($^{\circ}$)	barrière d'activation $\Delta G \cdot 10^{-20}$ en (kcal / mole)	facteur d'efficacité $\delta \cdot 10^{-2}$
$g_8(0^{\circ})$	1.40	6.8
$g_1(9^{\circ}46)$	2.05	1.8
$g_2(11^{\circ}31)$	1.45	6
$g_3(14^{\circ}04)$	1.80	2.9
$g_5(18^{\circ}43)$	1.40	6.85
$g_6(26^{\circ}57)$	1.35	7.5
$g_4(33^{\circ}69)$	1.55	5
$g_7(45^{\circ})$	1.60	4.35

Avant de poursuivre, on peut malgré tout classer les fonctions $g(R)$ dans trois groupes en fonction de la valeur de leur facteur δ :

1. Pour un facteur $\delta < 3 \cdot 10^{-2}$, nous avons trouvé deux fonctions ; il s'agit de $g_1(9.46^{\circ})$ et $g_3(14.04^{\circ})$.
2. Pour un facteur $\delta > 6 \cdot 10^{-2}$, nous avons quatre fonctions qui sont : $g_8(0^{\circ})$, $g_2(11.31^{\circ})$, $g_5(18.43^{\circ})$ et $g_6(26.57^{\circ})$. On en déduit un delta de l'ordre de 10^{-1} si on tient compte du pourcentage d'erreur.
3. Il reste deux fonctions dont le facteur δ est compris entre $4 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-2}$, pour lesquelles on ne peut rien dire pour l'instant.

Afin de pouvoir expliciter davantage les relations établies, il est nécessaire de se faire une idée plus précise de l'interface entre le cristallite et son substrat. Pour fixer la pensée, considérons notre cas $(111)Au/(100)BrCs$.

5.7 Structure de l'interface (111)*Au* sur (100)*BrCs*

Les discordances paramétriques (ou misfit) sont une conséquence des différences entre le plan d'accrolement présenté par le dépôt et le plan de clivage du substrat. Elles donnent naissance à des mécanismes de relaxation de contraintes qui aboutissent à des dislocations dans le plan d'accrolement dépôt-substrat. Ces dislocations viennent contre-carrer les effets des champs de contraintes. De ce fait, plus les champs de contraintes sont forts et se superposent, plus il y a des dislocations à l'interface dépôt-substrat. Quand les champs de contraintes sont trop intenses, il se crée dans le pire des cas des défauts de structure. Bien que ce soit un cas extrême, il représente une raison suffisante pour que l'on s'intéresse plus en détail à la structure de l'interface.

5.7.1 Dislocations interfaciales

L'interface formée par deux plans réticulaires denses, l'un d'*Au* et l'autre de *BrCs* peut être décrite par la théorie des dislocations. Il s'installe dans l'interface un réseau bidimensionnel de dislocations coins, vis ou mixtes dont la périodicité est déterminée par les discordances géométriques des deux plans réticulaires en contact. Physiquement le contact induit une contrainte dans l'interface, mais au lieu que celle-ci se répartisse d'une façon égale sur tous les atomes d'*Au* et de *BrCs* de l'interface, il y a relaxation pour la majorité d'entre eux, tandis que se concentrent les contraintes sur une minorité d'atomes situés au voisinage immédiat des lignes de dislocations.

Si deux cristaux sont en contact par leurs réseaux plans d'*Au* et de *BrCs*, avec trois nœuds non colinéaires en coïncidence, ils possèdent en commun un réseau de coïncidence C. Aux nœuds du réseau C existent les contraintes minimales de l'interface et en s'éloignant de chaque nœuds, elles vont en croissant. Les contraintes maximales du réseau C dessinent les lignes de dislocations dans l'interface. Le propre des dislocations est ainsi de diviser l'interface périodiquement en larges zones dans lesquelles les atomes d'*Au* et de *BrCs* se trouvent, après relaxation autour des nœuds du réseau C, dans des situations d'énergie minimale.

Ces zones sont séparées par d'autres plus étroites où la relaxation est faible et les atomes d'*Au* et de *BrCs* sont disposés d'une manière anormale.

Lorsque les discordances paramétriques entre les deux plans en contact deviennent grandes, le réseau de dislocations se resserre et les cœurs des dislocations se rapprochent pour interagir d'une manière mal connue. La notion de dislocation perd de son sens physique, bien que la description formelle en termes de dislocations soit encore possible.

5.7.2 Images de Moiré

Une image géométrique de l'interface est utile et elle peut être fournie par les figures de Moiré dont les propriétés ont été étudiées en détail par Bollmann W. (1970). Le principe est le suivant. Pour qu'existe le réseau C, il faut que les réseaux plans de (111)*Au* et (100)*BrCs* soient en relation rationnelle, hors cela n'est jamais le cas : une situation physique telle que une variation des paramètres cristallins ou une orientation azimutale infiniment voisine, peut détruire le réseau C. Afin de pallier ce défaut, Bollmann W. (1970) a introduit la notion de "réseau O" (idéal), commun à (111)*Au* et (100)*BrCs* dans l'interface. A un "nœud" de O correspond, par définition, les mêmes coordonnées internes dans le réseau de (111)*Au* et (100)*BrCs*. Ceci implique que le "réseau O", à l'opposé du réseau C existe toujours et il varie d'une manière continue si la relation entre (111)*Au* et (100)*BrCs* varie.

5.7.3 Interfaces (111)*Au*/(100)*BrCs*

Les figures 5.14a et 5.14b (page 60) montrent les réseaux plans de (100)*BrCs* et (111)*Au* ; pour *BrCs* le paramètre de maille *a* est arrondi à $[100]=4 \text{ \AA}$, aucune distinction n'étant faite entre (*Br*⁻) et (*Cs*⁺) puisse qu'il s'agit d'une structure *c.c.*, et pour *Au*, le paramètre de maille *b* est arrondi à $[1\bar{1}0]=3 \text{ \AA}$. Les ions du *BrCs* sont représentés par des cercles ayant un rayon égale à $\frac{1}{4}$ de *a* soit 1 \AA , tandis que les atomes d'*Au* sont représentés par des cercles ayant un rayon égale à $\frac{1}{3}$ de *b* soit 1 \AA .

Les figures 5.16, 5.17 (page 63), 5.18, 5.19, 5.20 (page 64), 5.21, 5.22 et 5.23 (page 65) montrent les Moirés de ces deux réseaux pour huit orientations azimutales étudiées. Comme le montre la figure 5.15, ces huit orientations azimutales ne sont pas choisies au hasard. Elles représentent les angles respectifs que font les huit premiers voisins par rapport à un atome de *Br* ou de *Cs* pris comme origine, par rapport à la direction $[001]$. Chacun de ces huit premiers voisins est distant de a' de cette origine. Ce paramètre a' est nommé "paramètre de maille" dans la direction $[hkl]$. Les différentes valeurs de a' ainsi que celles de $[hkl]$, sont regroupées dans le tableau 5.5.

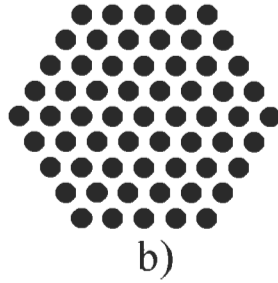
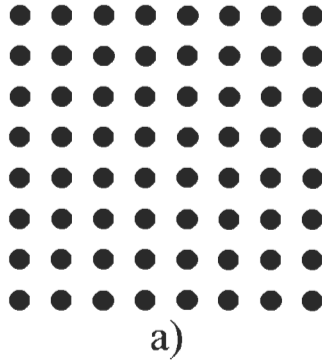


Figure 5.14: Dispositions atomiques respectivement dans les plans $(100)BrCs$ a), et $(111)Au$ b).

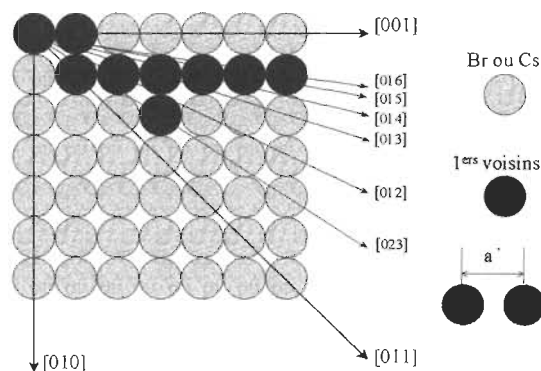


Figure 5.15: Plan de clivage (100)*BrCs* du substrat avec les "paramètres de maille" a' dans des directions différentes.

Tableau 5.5: Paramètres de "maille" a' , directions cristallines [hkl] et misfit M pour le couple *Au* / *BrCs* en fonction de leur orientation.

† orientation en (°)	<i>Au</i> [hkl] / b' en (Å)	<i>BrCs</i> [hkl] / a' en (Å)	misfit $M = \frac{a'-b}{a'} \times 100$ en (%)
0°	[011] / 2.88	[001] / 4.19	31.26
45°	[011] / 2.88	[011] / 5.92	51.35
26°57	[011] / 2.88	[012] / 9.37	69.26
18°43	[011] / 2.88	[013] / 13.25	78.26
33°69	[011] / 2.88	[023] / 15.10	80.93
14°04	[011] / 2.88	[014] / 16.23	82.25
11°31	[011] / 2.88	[015] / 21.3	86.51
9°46	[011] / 2.88	[016] / 25.4	88.7

†angle entre la direction [001] et celle considérée sur le substrat

Ce tableau montre que la discordance paramétrique est la plus grande dans la direction $[016]$ (angle correspondant : $9^\circ 46'$, par rapport à la direction $[001]$ prise comme référence) avec un misfit de l'ordre de 90% et est la plus petite dans la direction $[011]$ (angle correspondant : 0° , par rapport à la direction $[001]$) avec une valeur égale à 30% environ. La discordance paramétrique est à peu près la même dans les directions $[023]$ ($33^\circ 69'$), $[014]$ ($14^\circ 04'$), $[015]$ ($11^\circ 31'$).

Sur les figures on reconnaît les points O des moindres contraintes dûs à la superposition maximale des atomes du dépôt et du substrat. Les lignes les plus sombres sont les cellules de Wigner-Seitz qui dessinent dans l'interface, les lignes de mauvaises concordances. La figure 5.16 est relative à l'orientation épitaxiale de $[011]Au/[001]BrCs$ et elle montre un réseau de dislocations coins parallèle à ces directions. Les figures 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 et 5.23, correspondent aux sept orientations étudiées à 45° , 26.57° , 18.43° , 33.69° , 14.04° , 11.31° et 9.46° . Sur celles-ci on reconnaît des îlots de bonne concordance séparés par des zones désordonnées.

De cette situation géométrique, on peut déduire l'interface physique en laissant relaxer les atomes autour des points O. Il faut cependant se fixer des règles de procédure. Celles qui ont été adoptées sont les suivantes :

1. Un atome et un ion se superposant dans la figure de Moiré, tel que leur distance en projection sur l'interface est inférieure à leurs rayons, sont déplacés pour se superposer totalement, tous les autres atomes sont laissés en place,
2. les atomes du réseau Au , ainsi que les ions de $BrCs$ se relaxent selon les constantes de force propres à chacun d'eux,
3. les atomes du plan $(111)Au$ et les ions du plan $(100)BrCs$ se situant autour des points O se relaxent sur les mêmes distances.

L'application de cette procédure à chaque Moiré donne l'image physique de l'interface qu'il ne reste plus qu'à étudier, mais ce n'est pas le but principal ce mémoire.

À 14.04° , 18.43° , 45° et 0° , la majorité des atomes (75 %) se trouvent en mauvaise disposition mutuelle ("mauvais cristal"). La minorité des atomes, toujours de l'ordre de 25 % sont en bonne disposition mutuelle ("bon cristal"). À 26.57° , 21 % des atomes forment des files isolées en bonne disposition. Pour le reste des orientations, seulement 16,5 % des atomes sont bien disposés. Ils sont groupés en îlots de quelques atomes, centrés sur les points O de l'interface. Leur structure est ordonnée lorsque l'ensemble des îlots est considéré. On remarque une symétrie entre les orientations à 14.04° et à 45° .

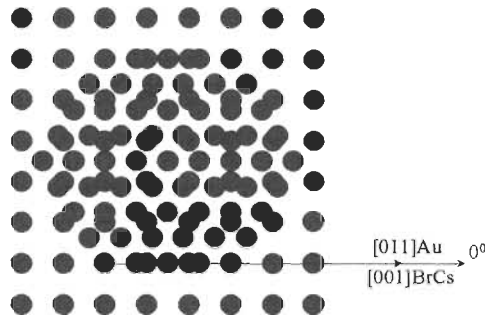


Figure 5.16: Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ sont parallèles.

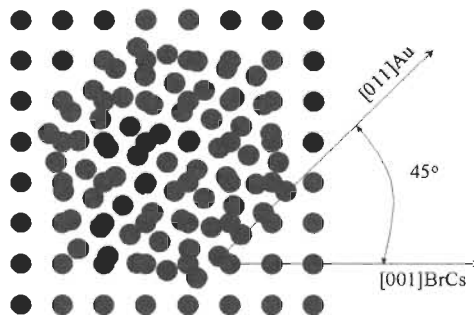


Figure 5.17: Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 45° .

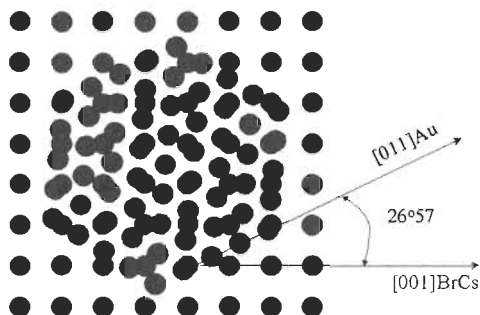


Figure 5.18: Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 26.57° .

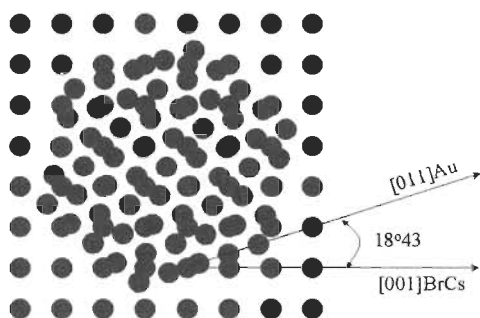


Figure 5.19: Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 18.43° .

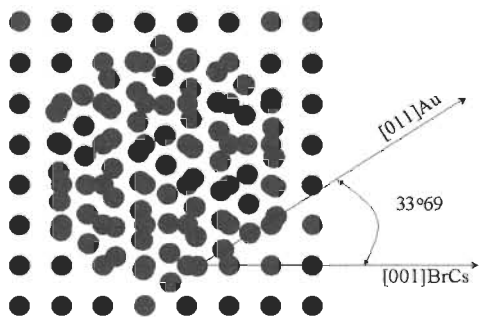


Figure 5.20: Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 33.69° .

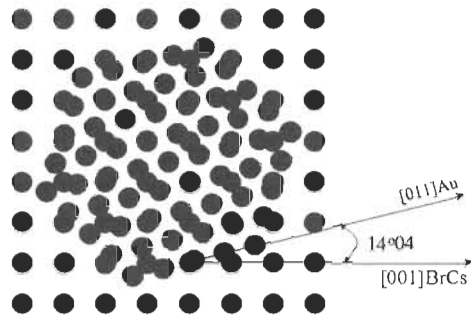


Figure 5.21: Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 14.04° .

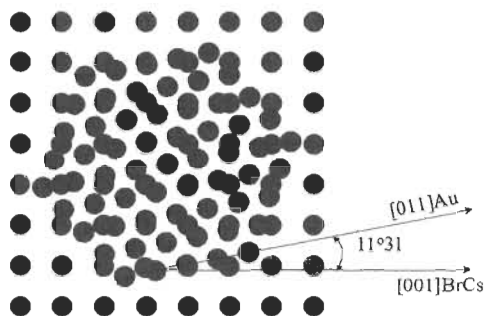


Figure 5.22: Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 11.31° .

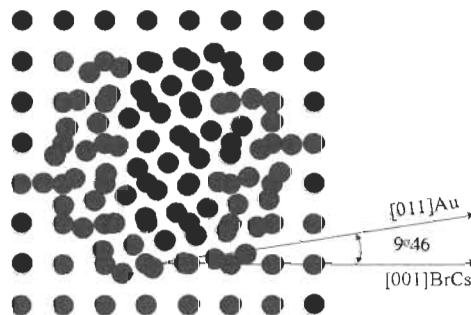


Figure 5.23: Moiré résultant de la superposition des figures 5.14a et 5.14b. Les directions $[001]BrCs$ et $[011]Au$ font un angle de 9.46° .

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la théorie développée ici, il a été mis en lumière l'importance de la structure de l'interface entre le cristal support et le cristal dépôt. Les configurations atomiques dans cette interface (modèle des îlots) semblent permettre, une mobilité, une translation et la rotation spontanée des cristallites sur leur support. Cette manière d'entrevoir les phénomènes présente un intérêt certain pour la compréhension du mécanisme d'établissement d'une épitaxie et des interactions entre cristallites. La mise en évidence de l'anisotropie dans le cas d'un couple $(111)Au/(100)BrCs$ est analysée pour des directions bien particulières. Contrairement aux études se retrouvant dans la bibliographie, nos fonctions de distribution sont associées à des directions cristallines connues. Les potentiels d'interaction entre paire de cristallites sont donc associés à des directions cristallines. Il y a donc là, une association entre l'anisotropie du plan de clivage et une direction cristalline. Si la majorité des potentiels d'interaction obtenus par analyse numérique semble présenter une composante attractive et une composante répulsive, il semble bien difficile de trouver une explication satisfaisante pour les directions $[014]$ et $[016]$ qui ne présentent pas, ou une très faible, composante attractive.

Pour les huit fonctions de distribution étudiées, il est incontestable qu'elles sont représentatives de la discordance paramétrique entre le dépôt et le substrat. Les barrières d'activation sont bien le résultat de cette discordance.

Compte tenu de la précision des fonctions de distribution obtenues expérimentalement, il semble pour l'instant difficile de faire mieux sur le plan expérimental. Néanmoins, pour lever le doute quant à la présence ou non d'une composante attractive pour les directions $[014]$ et $[016]$, il serait utile d'analyser des fonctions de distribution au voisinage de ces deux directions.

APPENDICE A

REPRÉSENTATION PHYSIQUE DE LA FONCTION $g(\mathbf{R})$: DÉTAIL DES ÉQUATIONS

Reprenons l'équation 3.19 :

$$\int \int_S \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 = N(N-1). \quad (\text{A.1})$$

En utilisant la propriété 3.16 :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (\text{A.2})$$

l'équation 3.19, se transforme de la façon suivante :

$$\int \int_S \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 = N(N-1), \quad (\text{A.3})$$

où $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dépend entièrement de \vec{r}_1 , mais partiellement de \vec{r}_2 . En effet, le point \vec{r}_1 est fixé alors que le point \vec{r}_2 ne l'est pas. A.3 se traduit par :

$$\int \int_S \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} \cdot d\vec{r}_2 = N(N-1). \quad (\text{A.4})$$

Comme $\vec{r}_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, le vecteur \vec{r}_2 dont dépend $g^{(2)}(\vec{r}_{12})$ est inclus dans cette dernière expression.

$d\vec{r}_2$ est un élément de surface que l'on peut intégrer sur toute la surface S . D'où :

$$\rho^2 \int_S g^{(2)}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} \cdot S = N(N-1). \quad (\text{A.5})$$

Cela qui équivaut à :

$$\rho^2 \int_S g^{(2)}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} = \frac{N}{S} (N-1). \quad (\text{A.6})$$

En utilisant la propriété 3.10, on trouve :

$$\rho \int g^{(2)}(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_{12} = (N - 1). \quad (\text{A.7})$$

Nous allons montrer que $g^{(2)}(\vec{r}_{12})$ est bien la fonction de distribution radiale mesurée expérimentalement.

En coordonnées polaires, dr_{12} est égal à $rdrd\theta$ et puisque l'on cherche le nombre de particules compris dans une couronne de rayon r et $r + dr$ (θ variant de 0 à 2π), alors on peut remplacer dr_{12} par $2\pi r dr$.

$$\rho \int_S g^{(2)}(r) \cdot 2\pi r dr = (N - 1) \quad (\text{A.8})$$

Il y a cohérence avec la relation physique 3.21. En effet, compte tenu de ce qui a été écrit au chapitre 2 sur l'exposant de $g^{(2)}$, on a :

$$\int_S \rho g(r) \cdot 2\pi r dr = (N - 1). \quad (\text{A.9})$$

Nous voyons que en intégrant l'expression $\rho g(r) \cdot 2\pi r dr$ sur la surface S , nous pouvons rencontrer les $N - 1$ autres cristallites. Nous pouvons donc écrire que le nombre moyen de cristallites se trouvant à une distance variant de r à $r + dr$ d'un cristallite spécifié sous la forme :

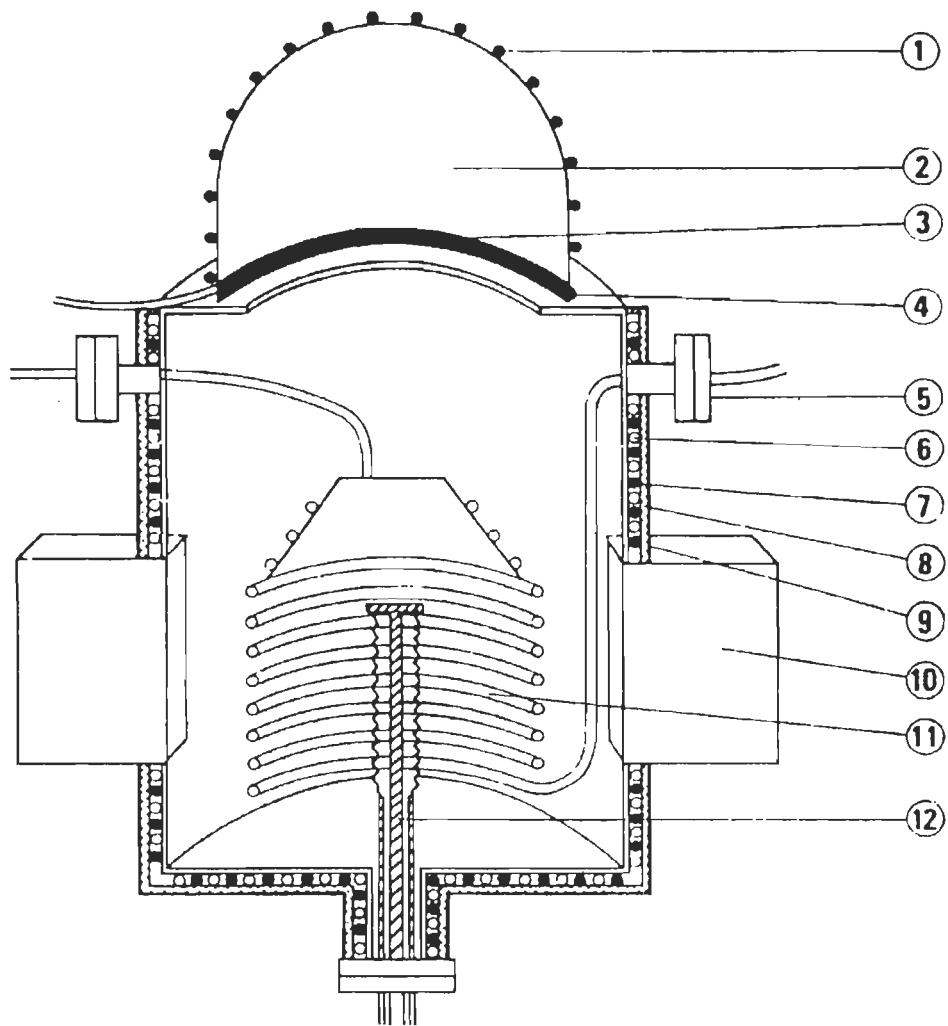
$$\langle N \rangle = \rho g(r) \cdot 2\pi r dr, \quad (\text{A.10})$$

qui n'est autre que l'expression 3.21.

Remarque : $\langle N \rangle = \rho g(r) \cdot S$, est le nombre moyen de cristallites se trouvant sur la surface S , considérée.

APPENDICE B

ENCEINTE ULTRAVIDE



Légende :

- (1) Cordon chauffant
- (2) Cloche en pyrex
- (3) Joint viton
- (4) Circulation eau froide
- (5) Brides réservées au montage expérimental
- (6) Circulation eau froide
- (7) Cordon chauffant
- (8) Amiante
- (9) Tôle d'aluminium
- (10) Élément de pompe ionique
- (11) Serpentin d'air liquide
- (12) Sublimateur de titane

APPENDICE C

TABLEAU

Valeurs expérimentales des fonctions de distribution radiales utilisées dans le cadre d'une interpolation non linéaire, cas de $Au/(100)BrCs$ ($\rho = 6 \cdot 10^{12} cm^{-2}$; $T = 293K$).

$R(\text{\AA})^1$	$g_1(R)^2$	$g_2(R)$	$g_3(R)$	$g_4(R)$	$g_5(R)$	$g_6(R)$	$g_7(R)$	$g_8(R)$
50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
60	0.10	0.12	0.17	0.00	0.00	0.27	0.40	0.40
70	0.20	0.23	0.32	0.39	0.43	0.54	1.80	0.80
80	0.30	0.35	0.48	0.57	0.63	0.80	1.17	1.20
90	0.39	0.46	0.63	0.75	0.85	1.05	1.32	1.49
100	0.49	0.57	0.79	0.92	1.03	1.16	1.36	1.49
110	0.59	0.68	0.89	1.02	1.12	1.16	1.29	1.38
120	0.68	0.80	0.95	1.03	1.08	1.08	1.16	1.24
130	0.78	0.88	0.99	1.00	1.02	1.02	1.05	1.09
140	0.88	0.94	1.00	1.00	1.00	0.97	1.00	1.00
150	0.96	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00	0.94	0.92
160	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.94	0.90
170	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.96	0.92
180	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.97	0.97

¹ $\pm 1\text{\AA}$
² ± 0.01

TABLEAU (suite)

$R(\text{\AA})^3$	$g_1(R)^4$	$g_2(R)$	$g_3(R)$	$g_4(R)$	$g_5(R)$	$g_6(R)$	$g_7(R)$	$g_8(R)$
190	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99
200	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

³ $\pm 1\text{\AA}$
⁴ ± 0.01

APPENDICE D

PROGRAMMES ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DANS LE CADRE D'UNE INTERPOLATION NON LINÉAIRE

Voici comment on détermine la fonction $g_3(R)$, dont les valeurs expérimentales sont données dans l'appendice C

```
Needs ["Statistics`NonlinearFit`"] ;
Off [NIntegrate :: slwcon] Off [NIntegrate :: ncvb] Off [NIntegrate :: inum] Off
[NIntegrate :: lnnocnv] << g3 ;
$Recursion Limit = 50 ;
AppendTo[$Echo, "stdout"] ;
inter = Interpolation [D3, InterpolationOrder→4][r] ;
tab = Table [{r, inter} , {r, 50.5 , 140.5 , 0.5}] ;
Clear [a1 , b1 , c1 , d1 , e1 , f1 , nlf1] ;
nlf1 = NonlinearFit [D3 , (f - (a1 r-b1) (Exp [-c1 (r - 1)]) (Cos [d1 r - e1])) , r
,{a1, b1, c1, d1, e1, f1},
AccuracyGoal→20 , PrecisionGoal→20 , MaxIterations→50] ;
a1 = nlf1[[1]][[2]] ;
b1 = nlf1[[2]][[2]] ;
c1 = nlf1[[3]][[2]] ;
d1 = nlf1[[4]][[2]] ;
e1 = nlf1[[5]][[2]] ;
f1 = nlf1[[6]][[2]] ;
g3 = (f 1- (a1 r-b1) (Exp [-c1 (r - 1)]) (Cos [d1 r - e1])) ;
```

Calcul de K_{BCY} pour la fonction $g_3(R)$

```

<< g3 ;
$Recursion Limit = 50
AppendTo [$Echo,"stdout"] ;
res= r (inter-1) (Arcsin [(R2 - (s2 + r2))/(2rs)] - Arcsin [(R2(s2 + r2) - (s2 -
r2)2)/(2rsR2)]) ;
K=Table [{R,
          Print [R] ;
          Table [{s,
                  Print [s] ;
                  bi=Abs [R-s] ;
                  b1=If [bi<50.5, 50.5, bi] ;
                  NIntegrate[res,
                              {r, b1, R+s},
                              WorkingPrecision→10,
                              AccuracyGoal→1,
                              PrecisionGoal→4]}],
          {s,50.5,130,5.0}}],
          {R,50.5,130,5.0}];
K=Re[K];
OpenWrite ["K3"] ;
Save ["K3",K] ;
Quit

```

La fonction "res" représente l'intégrant de l'équation (4.3). Celle-ci est activée lorsque l'on fait appel au fichier "g3" à l'aide de la commande <<.

La fonction "inter" représente l'interpolation de "D3", où "D3" caractérise la table de données de la fonction de distribution $g_3(R)$.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 50.5 \text{ \AA})$

R	s	K
50.5	50.5	1.2135
50.5	55.5	1.4117
50.5	60.5	1.6137
50.5	65.5	1.8182
50.5	70.5	2.0250
50.5	75.5	2.2348
50.5	80.5	2.4495
50.5	85.5	2.6720
50.5	90.5	2.9080
50.5	95.5	3.1660
50.5	100.5	3.4670
50.5	105.5	3.2982
50.5	110.5	3.0395
50.5	115.5	2.7623
50.5	120.5	2.4832
50.5	120.5	2.2187
50.5	120.5	1.9847

Voici comment trouver le potentiel final à l'aide du potentiel initial "pot¹"

```

«K3 ;
« g3 ;
OpenWrite ["P3"] ;
$RecursionLimit=50
AppendTo [$Echo,"stdout"];
pot = - Log [g3] ;
Do [k=K[[x]] ; X = 45.5 + x 5 ; ka[X] = k[[2]] , {x, 1, 15, 1}] ;
Clear [r] ;
w = 6 ;
Do [potsortie = pot ;
  Do[potentré = potsortie ;
    n1 = Table[{r, potsortie} , {r, 50.5, 120.5, 5}] ;
    dérivé = D [potentré, r] ;
    potsortie = Table [{R,
      Clear [r] ;
      k1 = ka [R] ;
      inter1 = Interpolation [k1][r] ;
      dérivé1 = dérivé inter1 g3 ;
      intégrale1 = NIntegrate [dérivé1, {r, 50.5, 120.5}] ;
      r = R ;
      potsortie = - Log [g3] - w 10^-5 intégrale1},
      {R, 50.5, 120.5, 5}] ;
    Clear [a2 , b2 , c2 , d2 , e2 , f2 , nlf2] ;
    nlf2 = NonlinearFit [potsortie , (f - (a2 r^-b2) (Exp [-c2 (r - 1)]) (Cos [d2 r -
    e2])) , r,{a2, b2, c2, d2, e2, f2},
    AccuracyGoal→20 , PrecisionGoal→20 , MaxIterations→50] ;
    a2 = nlf2[[1]][[2]] ;
    b2 = nlf2[[2]][[2]] ;

```

¹pot= (2.720 x Cos[1.4154 - 1.1590 x r])/(E^(0.90 x (-1 + r)) x r^1.4624) pour r en valeurs normalisées

Voici comment trouver le potentiel final à l'aide du potentiel initial "pot²" (suite)

```

c2 = nlf2[[3]][[2]] ;
d2 = nlf2[[4]][[2]] ;
e2 = nlf2[[5]][[2]] ;
f2 = nlf2[[6]][[2]] ;
potsortie = (-a2 r-b2) (Exp [-c2 (r - 1)]) (Cos [d2 r - e2]) ;
n2 = Table[{r, potsortie} , {r, 50.5, 120.5, 5}] ;
Do [y1 = n1[[x]] ; z1 = y1[[2]] ; y2 = n2[[x]] ; z2 = y2[[2]] ; dif = Abs[z1-z2] ;
sdp = sdp + dif , {1,15,1}] ;
Print [sdp] ;
Save ["pot3", compteur , potsortie , sdp] ;
If [sdp<10-4 , Break []] ;
q = t + 1 , {t , 1 , 30}] ;
Quit ;

```

²pot= (2.720 x Cos[1.4154 - 1.1590 x r])/(E^{^(0.90 x (-1 + r))} x r^{1.4624}) pour r en valeurs normalisées

Potentiel final→potsortie

R	potsortie	R	potsortie(suite)
50.5	2.5773	78.5	0.7746
51.5	2.4734	79.5	0.7392
52.5	2.3737	80.5	0.7052
53.5	2.2779	81.5	0.6724
54.5	2.1858	82.5	0.6409
55.5	2.0975	83.5	0.6105
56.5	2.0125	84.5	0.5813
57.5	1.9308	85.5	0.5532
58.5	1.8522	86.5	0.5262
59.5	1.7766	87.5	0.5002
60.5	1.7040	88.5	0.4752
61.5	1.6340	89.5	0.4511
62.5	1.5667	90.5	0.4280
63.5	1.5019	91.5	0.4058
64.5	1.4396	92.5	0.3844
65.5	1.3795	93.5	0.3639
66.5	1.3217	94.5	0.3442
67.5	1.2661	95.5	0.3252
68.5	1.2125	96.5	0.3071
69.5	1.1609	97.5	0.2896
70.5	1.1112	98.5	0.2728
71.5	1.0634	99.5	0.2568
72.5	1.0173	100.5	0.2400
73.5	0.9729	101.5	0.2265
74.5	0.9302	102.5	0.2124
75.5	0.8891	103.5	0.1988
76.5	0.8495	104.5	0.1857
77.5	0.8113	105.5	0.1733

Potentiel final→potsortie

R	potsortie	R	potsortie(suite)
106.5	0.1613	114.5	0.0828
107.5	0.1499	115.5	0.0749
108.5	0.1390	116.5	0.0674
109.5	0.1285	117.5	0.0602
110.5	0.1185	118.5	0.0533
111.5	0.1090	119.5	0.0468
112.5	0.0999	120.5	0.0406
113.5	0.0911

sdp = 0.00006040383968011765

Voici comment trouver la force³d'interaction entre paire de cristallite à partir du potentiel final "pot3"⁴.

```

<<pot3 ;
AppendTo [$Echo,"stdout"] ;
w = w + 1 ;
n3 = Table[{r, potsortie} , {r, 50.5, 120.5, 5}] ;
Do [y = n3 [[x]] ; z = y [[1]] ; zz = y [[2]] ; z = z 50 10^-10 ; zz = zz 5. 1474
10^-21 ;
y [[2]] = zz ; y [[1]] = z ; n3 [[x]] = y , {x , 1 , 15 , 1}] ;
inter3 = Interpolation [n3][r] ;
F3 = -D [inter3, r] ;
Save ["F3", w] ;

```

³F en newton

⁴cet exemple est donné pour $\epsilon(10^{-4}$

Force \rightarrow F3⁵

R	F3	R	F3(suite)
50.5	5.3018	76.5	1.5435
51.5	5.0890	78.5	1.8016
52.5	4.8861	79.5	1.7345
53.5	4.6931	80.5	1.6697
54.5	4.5090	81.5	1.6071
55.5	4.3334	82.5	1.5468
56.5	4.1657	83.5	1.4886
57.5	4.0055	84.5	1.4323
58.5	3.8522	85.5	1.3781
59.5	3.7056	86.5	1.3257
60.5	3.5652	87.5	1.2751
61.5	3.4306	88.5	1.2262
62.5	3.3016	89.5	1.1791
63.5	3.1778	90.5	1.1335
64.5	3.0590	91.5	1.0895
65.5	2.9449	92.5	1.0470
66.5	2.8353	93.5	1.0060
67.5	2.7300	94.5	0.9663
68.5	2.6287	95.5	0.9280
69.5	2.5313	96.5	0.8910
70.5	2.4375	97.5	0.8553
71.5	2.3473	98.5	0.8208
72.5	2.1604	99.5	0.7874
73.5	2.1767	100.5	0.755
74.5	2.0961	101.5	0.724
75.5	2.0184	102.5	0.694

⁵F(N)=f[R(Å)]

Force \rightarrow F3⁶

R	F3	R	F3(suite)
103.5	0.6651	112.5	0.4455
104.5	0.6372	113.5	0.4252
105.5	0.6092	114.5	0.4055
106.5	0.5840	115.5	0.3866
107.5	0.5588	116.5	0.3684
108.5	0.5345	117.5	0.3508
109.5	0.5110	118.5	0.3339
110.5	0.4884	119.5	0.3175
111.5	0.4666	120.5	0.3018
...	...		

⁶F(N)=f[R(Å)]

Voici comment trouver le facteur d'efficacité ⁷

```

<<F3 ;
AppendTo [$Echo,"stdout"] ;
BarAct3 = NIntegrate [F3 , {r , 5.05 10^-9 , 1.305 10^-8 }, MaxRecursion→25] ;
n = 6.022 10^23 ;
cste = 8.31 ;
T = 373 ;
k = n / cste T ;
δ3 = Exp [-BarAct3 k] ;
Save ["FactEff3", δ3] ;
Quit [] ;

```

Facteur d'efficacité→ δ3

δ3 →2.92 10^-2

⁷cet exemple est donné pour $\epsilon(10^{-4})$

APPENDICE E

MODIFICATIONS APPORTÉES À LA FONCTION DE DISTRIBUTION AU NIVEAU DU PREMIER POINT D'INFLEXION

E.1 Détermination du premier point d'inflexion

La courbe $g(R)$ présente plusieurs points d'inflexion mais seul le premier nous interesse. Soit r_{I1} l'abscisse de ce point, nous savons que :

$$r_0 \langle r_{I1} \langle r_1, \quad (\text{E.1})$$

sachant que l'abscisse du premier minimum r_0 , se situe autour de 50.5 Å. Nous avons donc une information essentielle sur le point qui nous intéresse. Afin de déterminer ce point d'inflexion, nous allons simplement reprendre le programme précédent et le modifier. Le détail de cette modification sera donné ci-après.

E.1.1 Étape 1

La première chose à faire est de définir l'abscisse r_{I1} de ce point d'inflexion. Pour ce faire, on dérive une première fois la fonction de distribution obtenue à partir de l'équation 4.8 afin d'obtenir la valeur de l'abscisse r_1 du premier maximum. On pose :

$$derive1 = D[g, r]; \quad (\text{E.2})$$

"D" est la commande qui permet de dériver une fonction donnée.

E.1.2 Étape 2

Les valeurs pour lesquelles la dérivée s'annulera correspondront aux extrémum de la fonction de distribution radiale.

$$FindRoot[derive1 == 0, \{r, 90\}]; \quad (E.3)$$

La commande "FindRoot" va chercher la valeur des racines de la dérivée, à condition de lui donner une valeur initiale. cette valeur initiale est dans notre exemple, prise égale à 90 Å. On trouve :

$$r_1 = 109.7\text{Å} \quad (E.4)$$

E.1.3 Étape 3

On dérive une seconde fois pour obtenir l'abscisse du premier point d'inflexion. On choisit comme valeur initiale de la commande "FindRoot", une valeur comprise entre 50.5 Å et 109.7 Å.

$$derive2 = D[derive1, r]; \quad (E.5)$$

$$FindRoot[derive2 == 0, \{r, 70\}]; \quad (E.6)$$

On trouve :

$$r_{I1} = 75.2\text{Å} \quad (E.7)$$

On en déduit que la courbe a au moins une racine de coordonnées " $[r_{I1}, g(r_{I1})]$ ", dont nous connaissons l'abscisse.

E.2 Détermination de l'ordonnée $g(r_{I1})$ du premier point d'inflexion

Il ne nous reste plus qu'à faire une table et à utiliser une commande qui ira chercher la composante $g(r_{I1})$ dans cette table.

E.2.1 Étape 1

On choisit les bornes inférieures x_1 et supérieures x_2 de la table, afin de bien cibler notre domaine de recherche. Ceci est possible maintenant que nous connaissons r_{I1} :

$$x_1 = r_{I1} - 10^{\wedge} - 1; \quad (\text{E.8})$$

$$x_2 = r_{I1} + 10^{\wedge} - 1; \quad (\text{E.9})$$

E.2.2 Étape 2

On fait une table de la forme :

$$H = Table[\{r, g\}, \{r, x_1, x_2, 10^{\wedge} - 2\}]; \quad (\text{E.10})$$

Cette commande nous donnera les valeurs de la fonction dans le domaine compris entre x_1 et x_2 . Nous obtenons une table de la forme :

$$\{\{x_1, g(x_1)\}, \{x_1 + 10^{\wedge} - 2, g(x_1 + 10^{\wedge} - 2)\}, \dots, \{r_{I1}, g(r_{I1})\}, \dots, \{x_2, g(x_2)\}\}; \quad (\text{E.11})$$

E.2.3 Étape 3

$$Do[h = H[[r]]; R = x_1 + r 10^{\wedge} - 2; G[R] = h[[2]], r, 1, 20, 1]; G[r_{I1}]; \quad (\text{E.12})$$

Il ne nous reste plus qu'à récupérer l'ordonnée qui nous intéresse dans la table. Dans le cas de $g_3(R)$, on trouve $g(r_{I1}) = 0.61$.

E.3 Calcul de la pente au niveau du premier point d'inflexion

L'intérêt de déterminer la position du premier point d'inflexion de la courbe de $g(R)$, est de définir la pente pour le tronçon de la courbe que l'on veut linéariser, c'est-à-dire entre les points $(r_0, g(r_0) = 0)$ et $(r_{I1}, g(r_{I1}) = 0.61)$.

E.3.1 Étape 1

Suivant la fonction de distribution radiale, r_0 est compris entre 50.5 Å et 52 Å. La pente $z(R)$ étant tangente à la courbe et passant par le premier point d'inflexion, il est très facile de trouver la valeur correspondant à r_0 . Dans notre exemple, r_0 est égale à 52 Å. Nous savons que $g(r_0)$ est égale à 0. On peut poser une table de deux points :

$$g(r_0) = z(r_0) = 0; \quad (\text{E.13})$$

$$g(r_{I1}) = z(r_{I1}); \quad (\text{E.14})$$

$$T = \text{Table}[\{r_0, z(r_0)\}, \{r_{I1}, z(r_{I1})\}]; \quad (\text{E.15})$$

E.3.2 Étape 2

On fait une interpolation à partir de la table, ce qui veut dire que l'on associe à des points, la fonction correspondante. Dans notre cas, cette fonction est $z(R)$ et représente la pente.

$$\text{interz} = \text{Interpolation}[T, \text{InterpolationOrder} \rightarrow 1][r]; \quad (\text{E.16})$$

E.3.3 Étape 3

On trace la droite grâce à la commande graphique "Plot" :

$$\text{Plot}[\text{interz}, \{r, r_0, r_{I1}\}]; \quad (\text{E.17})$$

E.3.4 Étape 4

Il ne reste plus qu'à couper la courbe initiale de $g(R)$ au niveau du point $[r_{I1}, g(r_{I1})]$, de remplacer la première partie de la courbe par la droite "interz" (linéaire) et de la coller à la partie de la courbe que l'on veut conserver, pour obtenir une combinaison des deux courbes :

$$g = \text{If}[r \leq r_{I1}, \text{Interz}, g]; \quad (\text{E.18})$$

Il en résulte une nouvelle fonction de distribution radiale, $g(R)$, ne présentant plus de point d'inflexion entre le début de cette fonction et son premier maximum.

E.4 Programme

Voici comment on détermine la fonction $g_3(R)$, à partir des valeurs expérimentales données dans l'appendice C

```
Needs ["Statistics`NonlinearFit`"] ;
OpenWrite ["K3"] ;
OpenWrite ["P3"] ;
<< g3 ;
$Recursion Limit = 50 ;
AppendTo[$Echo, "stdout"] ;
inter = Interpolation [D3][r] ;
tab = Table [{r , inter} , {r, 50.5 , 150 , 0.5}] ;
Clear [a , b , c , d , e , f] ;
nlf1 = NonlinearFit [D3 , (f - (a r-b) (Exp [-c (r - 1)]) (Cos [d r - e])) , r , {a, b,
c, d, e, f},
AccuracyGoal→20 , PrecisionGoal→20 , MaxIterations→50] ;
a = nlf1[[1]][[2]] ;
b = nlf1[[2]][[2]] ;
c = nlf1[[3]][[2]] ;
d = nlf1[[4]][[2]] ;
e = nlf1[[5]][[2]] ;
f = nlf1[[6]][[2]] ;
g3 = (f - (a r-b) (Exp [-c (r - 1)]) (Cos [d r - e])) ;
```

Voici comment on détermine le premier point d'inflexion

On rajoute ces quelques lignes au programme précédent :

```
Plot [g3, {r, 50.5, 150}] ;
derive1 = D [g3, r] ;
FindRoot [dérive1 == 0 , {r , 90}] ;
r1 = 109.7 Å;
dérive2 = D [dérive1 , r] ;
FindRoot [dérive2 == 0 , {r , 70}] ;
rI1 = 75.2 Å;
x1 = rI1 - 10-1 ;
x2 = rI1 + 10-1 ;
H = Table [{r , g}, {r , x1 , x2 , 10-2}] ;
Do [h = H [[r]] ; R = x1 + r 10-2 ; G [R] = h [[2]] , {r , 1 , 20 , 1}] ;
G [rI1] ;
grI1 = G [rI1] ;
```

Voici comment on modifie la courbe de la fonction de distribution radiale autour du premier point d'inflexion

On rajoute au programme précédent ces quelques lignes :

```
r0 = 70 Å;
zr0 = 0 ;
zrI1 = grI1 ;
T = [{r0 , zr0} , {rI1 , zrI1}] ;
interz = Interpolation [T, InterpolationOrder→1] [r] ;
Plot [interz, {r , r0 , rI1}] ;
z3 = If [r ≤ rI1 , interz, g3] ;
```

BIBLIOGRAPHIE

BASSETT, G. A., *Electron Microscopy* Proc. Europ. Reg. Conf., Vol. 1, p.270, Delft, 1960.

BAUER, E., *Phenomenological theory of crystal precipitation on surfaces*, Z. Krist., 110, 372-94, 1958.

BAUER, E. et POPPA, H., *Recent advances in epitaxy*, Thin Sol. Films, 12, 167-85, 1972.

BOLLMANN, W., *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer, Berlin, 1970.

BORN, M. et GREEN, H. S., *A general kinetic theory of liquids*, Cambridge, Cambridge University Press, 1949.

BOUDEHANE, H. *Interaction entre cristallites sur un substrat anisotrope (Cas de l'Au sur (100)ClCs)*, Université du Québec à Trois-Rivières., 1997.

BRENNER, S. S., *Metal Surfaces : Structure, Energetics and Kinetics*, American Society of Metals, p. 305, 1963.

CABRERA, N., *Sur le processus de formation des couches minces et les déformations et tensions qui en résultent*, Mem.Sci. Rev. Met., 62,205-10, 1965.

CHAKRAVERTY, B. K., *Grain size distribution in thin films I. Conservative systems. II. Non-conservative systems*, J.Phys. Chim. Sol., 28,2401-21, 1967.

CHAN, E. M., *Two-dimensional Born-Green-Yvon and other integral equations*, J.Phys. C: Solid State Phys., 10,3477-86, 1977.

CHAN, E. M., *Analysis of Au nuclei interactions on a (100) KCl surface*, J.Phys. C: Solid State Phys., 36 (3),685-93, 1977.

EHRlich, G., *Diffusion of individual adatoms*, Surface Science, 1993.

ESSID, M., *Comportement collectif d'une population de cristallites d'Au sur un substrat (100)KCl*, Université du Québec à Trois-Rivières, 1994.

FRANK, F. C. et VAN DER MERVE, J. H., Proc. Roy., A 198,205,a., A 200,125,b., 1949.

GEGUZIN, YA. E. et DZYUBA, A. S. et INDENBOM, V. L. et OVCHARENKO, N. N., *Dislocations formed during the sintering of solids (sintering rosettes)*, Sov. Phys. Crystallogr., 18, 502, 1974.

GUERCHI, D., *Équation de Born-Green-Yvon pour un système à deux dimensions : cas isotrope et anisotrope*, Université du Québec à Trois-Rivières, 1994.

HILL, T. L., *Statistical Mechanics*, New York, McGraw-Hill 1956.

KAISCHEW, R., *Two-dimensional Born-Green-Yvon equation with anisotropic interactions*, Bull. Acad. Sc. Bulg. Ser. Phys., 2,191, 1951.

KERN, R. et MASSON., A. et MÉTOIS, J. J., *Brownian migration of crystallites on a surface and relation with epitaxy. II Theory*, Surface Sci. , 27, 483-89, 1971.

KERN, R. et LE LAY, G., *Journal de Physique*, Collect. 4, Suppl., n°17,38, 1977.

KERN, R. et LE LAY, G. et MÉTOIS, J. J., *Basic mechanisms in the early stages of epitaxy.*, Surface Science, North Holland, Vol. 3, 1979.

KITTEL, C., *Introduction à la physique de l'état solide*, Paris, Dunod, 1972.

MASSON, A. et KERN, R., *Condensation de l'or sur du silicium clivé*, J. Cryst. Growth, 2, 227, 1968.

MASSON, A. et MÉTOIS, J. J. et KERN, R., *Advances in epitaxy*, VEB Leipzig, 103, 1971.

MATSOKIN, V. P., *Relaxation of stresses accompanied by the formation of dislocations and cracks on establishment a contact between different crystals*, Phys. Solid State, 35(9), 1216-21, 1993.

MCCARROLL, B. et EHRLICH, G. et J. Chem. Phys., 38, 523, 1963.

MÉTOIS, J. J. et GAUCH, M. et MASSON, A. et KERN, R., *Épitaxie : phénomène de postnucléation sur l'exemple des couches minces discontinues d'aluminium et d'or sur (100)KCl*, Thin Sol. Films, 11, 205, 1972.

MÉTOIS, J.J. et ZANGHI, J.C. et ERRE, R. et KERN, R., *Coalescence par chocs intergranulaires dans les couches minces (cas de l'or sur (100)KCl)*, Thin Sol. Films, 1974.

MÉTOIS, J.J. et HEYRAUD, J.C. et KERN, R., Surf. Sci., 78, 191 1978.

MÉTOIS, J.J. et KERN, R., *Post-Nucléation phenomena in the Volmer-Weber mode of epitaxy*, Thin Sol. Films, 57, 231-232, 1979.

MÉTOIS, J. J., *Mécanisme de coalescence dynamique d'agregat*, Growth and Properties of metal Clusters, pp. 35-38, 1980.

MÜLLER, E. W., Z. Phys., 126, 642, 1949.

MÜLLER, E. W., Ergeb. Exakten Naturwiss, 27, 290, 1953.

MÜLLER, E. W. et TSONG, T. T., *Field Ion Microscopy Principles and Applications*, Elsevier, New York, 1969.

ROBADO, C., *Interaction entre cristallites sur un substrat anisotrope (Cas de l'Au sur (100)KCl)*, Université du Québec à Trois-Rivières, 1995.

ROYER, L., Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 51, 7, 1928.

SAIDI, A., *Interaction entre cristallites sur un substrat anisotrope (Cas de l'Au sur (100)LiCl)*, Université du Québec à Trois-Rivières, 1997.

SKOFRONICK, J. G. et PHILLIPS, W. B., J. Appl. Phys., 38, 4791, 1968.

STRANSKI, I. N. et KRASTANOV, L., Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math. Naturwiss. Kl. 146, 797, 1938.

STRANSKI, I. N., Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 79, 360, 1956.

TOMMY, A. et DUVAL, X., J. Chim. Phys., 66, 1966, 1969.

TOMMY, A. et DUVAL, X. et MENAUCOURT, J. et REGNIER, J., *Adsorption of simple molecules on graphite. III. Passage of the first layer through three successive strates*, J. Chim. Phys., 67, 1101-10, 1970.

TOMMY, A. et DUVAL, X., *The different stages of the formation of an adsorbed film of a rare gas or methane on a uniform graphite surface*, J. Cryst. Growth, 13/14, 159-63, 1972.

VENABLES, J. A., *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*, Phil. Mag., 1973.

VENABLES, J. A., *Atomic processes in crystal growth*, Surface Science, North Holland, 1994.

VOLMER, M., *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden, 1939.

WALTON, D., *Nucleation of vapour deposits*, J. Chim. Phys., 37, 2182-88, 1962.

YVON, J., *La théorie statistique des fluides et l'équation d'état*, Paris, Herman., 1935.

ZAITSOVA, Y., *Rôle du dépôt et du substrat lors de la mise en évidence de l'anisotropie d'un plan de clivage (Cas de l'Au et de l'Al sur (100)Fli et de l'Al sur (100)FK)*, Université du Québec à Trois-Rivières, 1998.

ZANGHI, J. C. et MÉTOIS, J. J. et KERN, R., *Radial distribution function of nuclei formed by condensation on a clean substrate*, Phil. Mag., 29, 1213, 1974.

ZANGHI, J. C., *Interactions entre cristallites sur un support*, Université d'Aix Marseille, 1975.

ZANGHI, J.C. et MÉTOIS, J.J. et KERN, R., *Collective behaviour of gold nuclei on (100)KCl*, Phil. Mag., 1975.

ZANGHI, J.C. et MÉTOIS, J.J. et KERN, R., *Elastic interaction between small nuclei*, Surface Sci., North Holland, 52, 556, 1975.

ZANGHI, J.C. et GAUCH, M. et MÉTOIS, J.J. et MASSON, A., *Elastic interaction between small nuclei*, Thin Sol. Films., 16, 1, 1976.